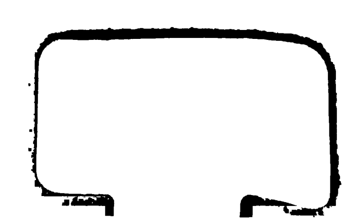




BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

ANNÉE 1890

1er Semestre. — Troisième série. Tome III.

PARIS

G. MASSON, ÉDITEUR

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, en face de l'École de Médecine

1890

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

SIGNATURES DES RÉDACTEURS DU BULLETIN.

MM. P. Adam	P. A.	MM. Ad. Fauconnier	AD. F.
G. de Bechi	G. DE B.	A. Fernbach	A. FB.
L. Bourgeois	L. B.	Ch. Friedel	CH. F.
L. Bouveault	L. BV.	E. Grimaux	E. GR.
E. Brun	E. BR.	F. Reverdin	F. R.
A. Buisine	A. B.	X. Rocques	X. R.
Ch. Cloez	CH. C.	Th. Schneider	T. S.
A. Combes	A. C.	Ed. Willm	ED. W.
Ehrmann	E.		

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE BULLETIN.

Comptes rendus de l'Académie des sciences	*C. R.*
Annales de Chimie et de Physique	*Ann. Chim. Phys.*
Bulletin de la Société française de minéralogie	*Bull. Soc. min.*
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	*R. tr. ch. P.-B.*
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	*D. ch. G.*
Annalen der Chemie und Pharmacie	*Lieb. Ann. Ch.*
Monatshefte für Chemie	*Mon. f. Ch.*
Journal für praktiche Chemie	*Journ. prakt. Ch.*
Zeitschrift für physiologische Chemie	*Zeit. phys. Ch.*
Archiv der Pharmacie	*Arch. d. Pharm.*
Dinglers polytechnisches Journal	*Ding. J.*
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	*Z. f. Kr.*
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paleontologie	*N. J. f. Min.*
Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen	*Tsch. min. Mitt.*
Chemische Industrie	*Chem. Ind.*
Journal of chemical Society	*Chem. Soc.*
Chemical News	*Chem. N.*
American Journal of science	*Am. J. of sc.*
Society of chemical Industry	*Soc. chem. ind.*
Gazzetta chimica italiana	*Gazz. chim. ital.*

LISTE DES MEMBRES

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU

POUR L'ANNÉE 1890.

Président :

M. GRIMAUX

Vice-Présidents

MM. SUILLIOT.
A. GAUTIER.

MM. Ch. LAUTH.
A. LEBEL.

Secrétaires :

MM. HANRIOT.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. LINDET.
L. BOUVEAULT.

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. P. ADAM.

Membres du Conseil :

MM. A. COMBES.
LE CHATELIER.
ARNAUD.
FAUCONNIER.
JOULIE.
ADRIAN.

MM. SCHEURER-KESTNER.
SCHNEIDER.
FRIEDEL.
SCHUTZENBERGER.
BERTHELOT.
BEHAL.

LISTE ALPHABÉTIQUE

DES

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS (1).

(1889)

Siège de la Société : Rue des Grands-Augustins, 7.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ DE GÉOLOGIE.)

MEMBRES DONATEURS (2)

Date de l'admission.		
1868.	**Silva** (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1889.	**Alvergniat**, 10, rue de la Sorbonne	1 part.
1880.	**Armet-de-Lisle**, manufacturier, 18, rue Malher	1 —
1880.	**Chambre syndicale des produits chimiques**, rue des Vosges	—
1880.	**Compagnie des chemins de fer du Midi**, 54, boulevard Haussmann	2 parts.
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	—
1880.	**Compagnie de Saint-Gobain**, 18, rue Bergère	1 part.
1880.	**Compagnie des salins du Midi**, 84, rue de la Victoire	—
1880.	**Dalsace**, manufacturier, 6, rue Rougemont	—
1880.	**Desmazures**, manufacturier, 47, rue de Berlin	—
1880.	**Dollfus** (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	—
1880.	**Eichthal** (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins	—
1887.	**Fontaine**, 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris	—
1880.	**Gibert**, de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher	—
1880.	**Grenet**, de la maison Armet-de-Lisle, 11, rue Portalis	—
1880.	**Guimet**, manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône)	—
1880.	**Gunzburg** (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt	—

(1) *MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance à l'éditeur du* BULLETIN *des changements survenus dans les adresses.* (Affranchir.)

(2) Sont membres donateurs de la Société chimique, toutes les personnes qui souscrivent une ou plusieurs parts de mille francs. Les membres donateurs jouissent à perpétuité de tous les avantages assurés aux membres titulaires.

Date de l'admission.		
1880.	**Gunzburg** (baron Ury de), 7, rue de Tilsitt.	1 part.
1880.	**Hachette**, libraire-éditeur, 79, boulevard Saint-Germain. .	—
1881.	**Hentsch, Lutscher** et Cie, banquiers, 20, rue Le Peletier.	—
1880.	**Kuhlmann** (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord), (décédé).	—
1880.	**Masson** (Georges), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain.	—
1880.	**Menier**, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5 parts.
1880.	**Pechiney** et Cie, manufacturiers à Salindres (Gard)	1 part.
1880.	**Poirrier**, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5 parts.
1887.	**Poulenc** frères, manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1 part.
1881.	**Rigaut et Dusart**, 8, rue Vivienne.	—
1881.	**Schaeffer** (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	—
1880.	**Solvay** et Cie, manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	—
1875.	**Suilliot** (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie. . . .	—

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873. **Ador** (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).

1881. **André** (Gustave), 9, rue Coëtlogon, Paris.

1883. **Arata** (le Dr Pedro N.), professeur de chimie de l'Université de Buenos-Ayres, 1077, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).

1860. **Armand**, aux soins de M. Gauthier, de Moscou, chez M. Mellier, Paris.

1867. **Aubergier**, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).

1860. **Bardy**, 9, rue Cambon, Paris.

1863. **Baubigny**, 1, rue Legoff, Paris.

1863. **Beckers**, à Tultschin (Podolie).

1886. **Bert de Lamarre**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).

1859. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.

1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.

1868. **Bouchardat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.

1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tournelle, Paris.

1858. **Caventou** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date de l'admission.

1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (Dr Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 128, boulevard Saint-Germain, Paris.
1876. **Clin** (Dr), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, à Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 62, rue Monge, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, east 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, boulevard Dubouchage, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 150, boulevard Haussmann, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), 23, quai Saint-Michel, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), 36, boulevard des Invalides, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 11 quai Conti, Paris.
1890. **Genth**, professeur à l'Université de Philadelphie.
1884. **Gernez** (D.), 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamont (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), 175, rue de Vaugirard, Paris.
1876. **Gorgeu** (Alex.), 11, rue Guénégaud, Paris.
1881. **Grison** (Charles), fabricant de produits chimiques, 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), licencié ès sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.
1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard Gambetta, à Nogent-sur-Marne.
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et Cie, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879. **Guerlain** (Aimé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1862. **Guignet**, chargé de cours au Muséum d'histoire naturelle, 36, rue du Cherche-Midi, Paris.
1859. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1873. **Hanriot** (Maurice), professeur agrégé à la Faculté de médecine, secrétaire général de la Société, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1859. **Hardy** (Dr), 90, rue de Rennes, Paris.
1862. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (U. S. A.).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 38, rue des Écoles, Paris.
1869. **Lalande** (F. de), 20, rue Desbordes-Valmore, Paris.
1860. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assas, Paris.
1869. **Le Bel** (Achille), 11, rue de Latran, Paris.
1866. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), et 36, rue de Prony, à Paris.

Date de l'admission.

1884. **Leidié**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, Paris.
1881. **Mackintosh** (James B.), Consolidated Gas Company, 21st street and avenue A. New-York City.
1864. **Margueritte**, 203, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1864. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Besançon (Doubs).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Paris.
1885. **Montrabech** (Louis de), par Lezignan (Aude).
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 8, Upper Park Road, Haverstock Hill, à Londres, N. W.
1886. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (D. Thomas), laboratoire chimique, à University of Cincinnati, Ohio (U. S. A.)
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabst** (Albert), 9, rue de Pontoise, Paris.
1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
1874. **Porter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1878. **Rémont** (Albert), villa Bellevue, à Puteaux (Seine).
1859. **Rigout** (A.), docteur en médecine, préparateur à l'École des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1871. **Risler** (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 35, rue de Rome, Paris.
1887. **Robin** (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 4, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1864. **Roussille**, 40, rue Truffaut, Paris.
1879. **Sabatier** (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
1863. **Salet** (G.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 120, boulevard Saint-Germain, Paris.
1864. **Scheurer-Kestner**, sénateur, 57, rue de Babylone, Paris.
1880. **Tanret**, 14, rue d'Alger, Paris.
1860. **Tutschew**, directeur de l'Institut agronomique, à Nouvelle-Alexandrie (Pologne).
1858. **Vée**, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1859. **Vigier** (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
1879. **Villiers** (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
1876. **Walter** (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (États-Unis).
1863. **Willm** (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille, 82, boulevard Montparnasse, Paris.
1877. **Wilton** (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).

Date
de
l'admission.

MEMBRES RÉSIDANTS

1880. **Adam** (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
1886. **Adet** (Constant), 48, rue de Douai, Paris.
1888. **Adrian** (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
1883. **Allain Lecanu**, 33, rue de Verneuil, Paris.
1888. **Armengaud** aîné, ingénieur civil, 45, rue Saint-Sébastien, Paris.
1886. **Arnaud**, aide-naturaliste au Muséum, 57, rue Cuvier, Paris.
1875. **Aubin**, préparateur de chimie au Conservatoire des Arts et Métiers, Paris.
1888. **Auger** (V.), 19, rue Linné, Paris.
1884. **Bailhache**, 6, rue du Vieux-Versailles, à Versailles (Seine-et-Oise).
1888. **Barbot** (Ch.), ingénieur des Arts et Manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1888. **Barillot** (E.), 3, place de la Sorbonne, Paris.
1876. **Barruel** (Paul), industriel, 70, rue Alleray, Paris-Vaugirard.
1886. **Barruel** (Paul Numa) fils, 70, rue Alleray, Paris-Vaugirard.
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 44, rue des Écoles, Paris.
1889. **Becquet** (C.), 5, rue Jacques-Dubud, Neuilly (Seine).
1886. **Béhal** (A.), pharmacien en chef de l'hôpital du Midi, Paris.
1888. **Bellenger**, 2, rue Albouy, Paris.
1882. **Bémont** (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
1859. **Bérard** (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
1889. **Berthiod**, pharmacien, 107, faubourg Saint-Antoine, Paris.
1874. **Bidet**, 54, rue Lhomond, Paris.
1886. **Bigot**, École des mines (laboratoire de M. Friedel), 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1884. **Billault**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
1884. **Bishop**, 30, rue George-Sand, Paris.
1889. **Bloche**, 3, rue Gaudot-de-Mauroy, Paris.
1888. **Blot**, 63, rue Beaumarchais, à Montreuil-sous-Bois (Seine).
1889. **Bocquillon**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1888. **Bockairy** (M.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1886. **Boissieu** (Pierre de), 3, rue Las-Cases, Paris.
1889. **Bolloré-Sœhnée**, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
1883. **Bonnard** (de), 130, rue Lafayette, Paris.
1880. **Boucheron** (H.), ingénieur, professeur à l'École centrale, 99, quai d'Orsay, Paris.
1859. **Bouilhet**, 56, rue de Bondy, Paris.
1888. **Boullier**, pharmacien, 135 *bis*, boulevard Montparnasse, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), répétiteur à l'École polytechnique, 23, quai de la Tournelle, Paris.
1889. **Bourgeois** (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
1889. **Bourgeois** jeune et Cie, boulevard d'Alfort, à Ivry-sur-Seine.
1888. **Boutin** (Henri de), 37, rue de Bourgogne, Paris.
1887. **Boutzoureano**, 19, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris.

Date de l'admission.

1885. **Bouveault** (L.), 25, rue Claude-Bernard, Paris.
1876. **Boymond**, pharmacien, 21, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1888. **Braille**, pharmacien, à l'hôpital Rothschild, 76, rue Picpus, Paris.
1877. **Bréal** (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
1882. **Bruneau** (Brice), 39, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1889. **Brun** (Étienne), 4, rue Valette, Paris.
1859. **Brunet**, 14, rue Mayet, Paris.
1886. **Bullier** (L.), 86, boulevard de Port-Royal, Paris.
1882. **Burcker** (E.), 21, rue Nicolle, Paris.
1888. **Cabanes**, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
1862. **Cahours** (A.), membre de l'Institut, 40, boulevard Haussmann, Paris.
1888. **Carez** (Henri), 21, rue Pigalle, Paris.
1858. **Carlet**, 14, rue Mosnier, Paris.
1873. **Carnot**, ingénieur des mines, membre du Conseil de la Société, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
1874. **Casthelaz** (J.), 19, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), 47, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1888. **Chalmel**, 32, avenue Daumesnil, Paris.
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 98, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Chapoteau**, fabricant de produits pharmaceutiques, 8, rue des Huissiers, à Neuilly (Seine).
1881. **Chappuis** (J.), professeur à l'École centrale, Paris.
1888. **Charpentier**, ingénieur essayeur, à la Monnaie, 11, quai Conti, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), 8, rue Dauphine, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien à l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1881. **Château** (Léon), ingénieur à la Compagnie Parisienne, 19, rue Bleue, Paris.
1880. **Chautard** (Paul), 47, rue Olivier-de-Serres, Paris-Vaugirard.
1885. **Chenel** (Louis), 93, quai de Valmy, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1863. **Christofle**, 56, rue de Bondy, Paris.
1885. **Cirier**, ingénieur chimiste, 30, rue du Bac, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 6, boulevard d'Enfer, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 25, rue de Vaugirard, Paris.
1879. **Colson** (Albert), répétiteur à l'École polytechnique, 74, rue Madame, Paris.
1888. **Comar** (Léon), 82, rue de Rennes, Paris.
1883. **Combes** (Alphonse), docteur ès sciences physiques, 13, rue Leverrier, Paris.
1886. **Combes** (Charles), 75, rue Claude-Bernard, Paris.
1886. **Commelin** (Ed.), 140, boulevard Pereire, Paris.
1886. **Couturier** (François), 82, rue de Rennes, Paris.
1886. **Cousin** (Paul), 83, rue Malesherbes, Paris.
1889. **Coue** (de la), 8, rue de Bretagne, Asnières (Seine).
1880. **Cuau**, 88, boulevard de Courcelles, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Daguin**, 44, rue Château-Landon, Paris.
1888. **Dalmas** (de), 26, rue de Berry, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue Neuve-des-Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1881. **Defresne** (Théodore), pharmacien, 56, rue de la Verrerie, Paris.
1884. **Defresne**, fabricant de produits chimiques, 4, quai du Marché-Neuf, Paris.
1888. **Dehaynin** Félix), 224, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 13, rue de Poissy, Paris.
1885. **Delaurier**, électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1888. **Delizy** fils, 95, rue de Paris, à Pantin.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1888. **Demoussy**, 10, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depoully** (Paul), 2, rue Botzaris, à Belleville.
1888. **Deutsch** (H.), 14, avenue de Messine, Paris.
1884. **Didier**, Dr ès sciences, 8, rue Gay-Lussac, Paris.
1878. **Dietz** (Henri), 27, rue de Sévigné, Paris.
1888. **Dirwell**, chimiste à l'École des mines, 13, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1888. **Ditte**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
1885. **Drouin** (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
1889. **Dubosc** frères et **Subert**, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
1889. **Duperron**, pharmacien, 3 *ter*, rue des Rosiers, Paris.
1872. **Durassier**, inspecteur de la division des combustibles de la Compagnie P.-L.-M., 24, avenue Wagram, Paris.
1885. **Eichthal** (William d'), 42, rue des Mathurins, Paris.
1883. **Ehrmann** (Edouard), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine).
1888. **Eliacheff** (Mme Pauline), 27, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
1875. **Etard** (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 47, rue Claude-Bernard, Paris.
1880. **Expert-Besançon**, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
1885. **Famel** (Pierre), chimiste au Laboratoire municipal, 86, rue de la Réunion, Paris.
1882. **Faure**, pharmacien, 32, rue Saint-Roch, Paris.
1880. **Fernbach** (Aug.), 54, rue Labruyère, Paris.
1882. **Fèvre** (Albert), chimiste, 125, avenue Saint-Germain, à Puteaux (Seine).
1880. **Fiévet** (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
1888. **Finot**, chimiste de la Borax Company, à Maisons-Laffitte (Seine-et-Oise.)
1889. **Fiquet** (Ed.-Raoul), 111, boulevard du Port-Royal, Paris.
1885. **Foulieron**, ingénieur civil, 73, boulevard de Strasbourg, Paris.
1889. **Franche** (C.), 16, boulevard Voltaire, Paris.
1889. **Franckfeld** (D.).

Date de l'admission.

1889. **Fremont**, 84, rue du Cherche-Midi, Paris.
1860. **Fremy**, membre de l'Institut, 33, rue Cuvier, Paris.
1867. **Fumouze** (Armand), 78, rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris.
1888. **Gatine** (G.), 23, rue des Rosiers, Paris.
1868. **Gautier** (Arm.), membre de l'Académie de médecine, 140, boulevard Raspail (Quartier Stanislas), Paris.
1883. **Gautier** (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
1887. **Genvresse**, 25, rue d'Ulm, Paris.
1890. **Gibier** (H.), interne à l'hôpital Bichat, Paris.
1888. **Gillet** (Albert), 23, rue Palestro, Paris.
1888. **Gillet** (E.), 4, rue Payenne, Paris.
1858. **Girard** (Aimé), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.
1884. **Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 7, rue Lacépède, Paris.
1881. **Gossin** (E.), chimiste essayeur du commerce, 17, villa du Bel-Air, Paris.
1887. **Greder** (Léon), 50, rue de Rome, à Paris.
1869. **Grimaux** (Ed.), professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1885. **Griner** (Georges), licencié ès sciences.
1874. **Gundelach** (Ch.), 37, rue de Paris, Asnières (Seine,
1890. **Guge** (Philippe), 4, rue Herschel, Paris.
1887. **Hallopeau**, 124, boulevard Magenta, Paris.
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1888. **Hauser**, à l'École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux, 11, rue d'Ulm, Paris.
1864. **Hautefeuille**, professeur à la Sorbonne, 5, rue Michelet, Paris.
1887. **Herard** (Ferdinand), 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 27, rue Descamps, Paris.
1868. **Horsin-Déon** (Paul), 12, rue Tournefort, Paris.
1877. **Houdart**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1886. **Hubon**, inspecteur au chemin de fer de l'Est, 82, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Hulot** (A.), 26, place Vendôme, Paris.
1869. **Jannettaz**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, avenue des Gobelins, Paris.
1880. **Jay** (Henri), 20, rue Gallois, à Bercy.
1862. **Jean** (Ferd.), 133, quai Valmy, Paris.
1867. **Joffre** (Jules), 60, rue de Bondy, Paris.
1884. **Joffroy**, 37, boulevard Ornano, Paris.
1876. **Joly**, maître de conférences à la Faculté des sciences 72 rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Joulie**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1880. **Jourdain**, manufacturier, place Jeanne-d'Arc, Paris.
1888. **Jourdin**, 3, boulevard de Belleville, Paris.
1880. **Lachartre** (Paul), pharmacien, 7, rue de Passy, Paris.

*

Date de l'admission.

1880. **Lacroix** (Adolphe), chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1884. **Laffont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, Paris.
1883. **Lafon** (Phil.), 7, rue des Saints-Pères, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 9 *bis*, avenue Poirier, à Saint-Mandé (Seine).
1887. **Langlais**, 49, quai de Javel, Paris.
1886. **Lantiez** (A.), 138, rue Lafayette, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1889. **Lebrasseur**, 96, rue de Mirmesnil, Paris; sous-directeur de l'usine Kuhlemann, à Loos (Nord).
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1880. **Lefebvre** (Édouard), manufacturier, 13, rue de la Cerisaie, Paris.
1886. **Lefèvre**, préparateur à l'École polytechnique, 140, avenue de Villiers, Paris.
1883. **Lefèvre** (Camille), interne en pharmacie, à l'hôpital Cochin, 64, boulevard de Port-Royal, Paris.
1888. **Leger** (E.), pharmacien à l'hôpital Beaujon, Paris.
1864. **Lemoine**, ingénieur des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1889. **Leplay**, 104, rue Lafayette, Paris.
1889. **Leriche**, préparateur à l'École de chimie, 25, rue Bascombes, Paris.
1888. **Leroy**, professeur au lycée de Vanves, 4, rue de la Grande-Chaumière, Paris.
1889. **Leroy** (Vve), 70, rue Montmartre, Paris.
1881. **Leser** (Georges), 16, rue Stanislas, Paris.
1889. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. **Lespiau**, agrégé de l'Université, 10, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Levainville**, 16, rue du Parc-Royal, Paris.
1883. **Lewy d'Abartiague** (Willy), ingénieur civil, 15, rue Portalis, Paris.
1888. **Lextreit**, pharmacien à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 25, rue Vanneau, Paris.
1888. **Ligneris** (comte de), capitaine de cuirassiers, 240, rue de Rivoli, Paris.
1877. **Limousin**, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
1882. **Lindet** (Léon), préparateur au Conservatoire des Arts et Métiers, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle-Saint-Germain, Paris.
1885. **Lodin**, ingénieur des mines, 85, rue des Saints-Pères, Paris.
1889. **Lopès**, 6, rue du Caire, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1887. **Lorin**, 5, place des Vosges, Paris.
1883. **Louguinine**, 4, rue Mesnil, Paris.
1859. **Luynes** (Victor de), 61, rue de Vaugirard, Paris.
1888. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.

Date de l'admission.

1888. **Maiche**, ingénieur électricien, 3, rue Louis-le-Grand, Paris.
1888. **Maillard**, 14, avenue des Gobelins, Paris.
1873. **Mallard** (E.), inspecteur général des mines, professeur à l'École des mines, 11, rue de Médicis, Paris.
1889. **Mallet**, manufacturier, 52, boulevard de la Villette, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), préparateur au Muséum, 38, rue Truffault, Paris.
1885. **Marcotte** (André), 6, rue Dumont-d'Urville, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1882. **Masure** (Félix), pharmacien, 26, avenue Cartault, Puteaux (Seine).
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien des hôpitaux, hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 3, place de l'Odéon, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1887. **Meslans** (Maurice), 63, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1888. **Meunier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1880. **Milius** (Alfred), manufacturier, 11, passage Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), 62, rue Claude-Bernard, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moleigue** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1881. **Morin** (Charles-Édouard), rue Claude-Bernard, Paris.
1862. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1885. **Mourgues** (Louis), 76, rue Claude-Bernard, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1873. **Nansouty** (Max de), secrétaire de la rédaction du *Génie civil*, 6, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1875. **Naudin**, 33, avenue de la Motte-Piquet, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), 6, rue de Beaune, Paris.
1883. **Olivier**, 56, rue Gay-Lussac, Paris.
1885. **Padé**, chimiste au Laboratoire municipal, 33, avenue des Gobelins, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.
1859. **Pasteur** (de l'Institut), à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
1878. **Patry**, 20, rue de Saint-Pétersbourg, Paris.
1887. **Patein**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1888. **Paupelin**, chimiste, à Montreuil (Seine).
1862. **Peligot** (Eugène), membre de l'Institut, hôtel des Monnaies, 11, quai Conti, Paris.
1889. **Person** (de), licencié ès Physique et Mathématiques, 26, rue Berthollet, Paris.
1883. **Philippi**, 100, rue de la Tour, à Passy.
1880. **Pierron** (Ed.), ingénieur des Arts et Manufactures, 22, rue de Lagny, à Montreuil-sous-Bois (Seine).

Date de l'admission.

1889. **Pitois** (Eugène), 16, rue Linné, Paris.
1879. **Pomey** (E.), 8, rue de la Reine-Blanche, Paris.
1889. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Saint-Denis (Seine).
1889. **Porlier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, aux Perreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef à l'hôpital de Lourcine, Paris.
1888. **Poulain**, 14, rue Payenne, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard Port-Royal, Paris.
1888. **Poulenc** (Camille), 5, rue Barbette, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, à Belleville.
1864. **Riban** (J.), 85, rue d'Assas, Paris.
1889. **Riché**, répétiteur à l'École centrale, 105, rue de Rome, Paris.
1875. **Richet**, 15, rue de l'Université, Paris.
1886. **Rigault**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, Paris.
1884. **Rigoulet**, 17, rue Lacépède, Paris.
1889. **Ringaud, Meyer** et Cie, fabricants de couleurs, 33, rue Grange-aux-Belles, Paris.
1889. **Rivière** (G.) et Cie, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1888. **Roccolino** (baron G. de), château d'Antouillet, par Thorry (Seine-et-Oise).
1882. **Rocques** (Xavier), 52, rue Turbigo, Paris.
1860. **Rommier** (Alph.), 6, place Saint-Sulpice, Paris.
1889. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1889. **Rouhier** (A.), fabricant de produits chimiques, 3, rue Amelot, Paris.
1882. **Rousseau** (G.), 21, boulevard Saint-Marcel, Paris.
1886. **Rousseau** (Paul), 17, rue Soufflot, Paris.
1886. **Roux** (A.), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1886. **Roux** (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, boulevard Montparnasse, Paris.
1886. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1881. **Sallandrouze** (Paul), préparateur au laboratoire de chimie de la Sorbonne, 65, place de la Mairie, à Levallois-Perret (Seine).
1880. **Salleron**, 24, rue Pavée-au-Marais, Paris.
1885. **Sanglé-Ferrière**, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1889. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1885. **Schirmer** (Eugène), préparateur au lycée Janson-de-Sailly, Paris.
1861. **Schlœsing** (Th.), à la manufacture nationale des tabacs, 67, quai d'Orsay, Paris.
1865. **Schneider** (Th.), professeur à l'École Monge, 58, rue Madame, Paris.
1860 **Schutzenberger**, professeur au Collège de France, 53, rue Claude-Bernard, Paris.
1883. **Sencier** (Gaston), ingénieur des Arts et Manufactures.
1885. **Serrant** (Émile), chimiste, 12, rue Bassano, Paris.
1887. **Servat** (Francisque), 22, rue Berthollet, Paris.
1880. **Soret** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.

Date de l'admission.

1874 **Spiral** (Paul), ingénieur chimiste au chemin de fer de Lyon, 20, boulevard Diderot, Paris.

1888 **Taljanski** (Philippe), au Laboratoire de la Faculté de médecine, 97, boulevard Montparnasse, Paris.

1890. **Tendron**, interne en pharmacie à l'Hôtel-Dieu, Paris.

1859. **Terreil** (A.), 11, rue Royer-Collard, Paris.

1874. **Thenard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.

1884. **Thierry** (Maurice de), 22, rue Duban.

1886. **Tissier** (Louis), 91, boulevard de Port-Royal, Paris.

1872. **Thomas** (Léon), fabricant de produits chimiques, 83, quai de Javel, Paris.

1888. **Thomas** (René), 18, rue de Fleurus, Paris.

1884. **Tiffereau**, 130, rue du Théâtre, à Grenelle, Paris.

1866. **Tissandier** (Gaston), 50, rue de Châteaudun, Paris.

1889. **Tony-Garcin.**

1859. **Troost** (L.), professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.

1883. **Trouette**, 165, rue Saint-Antoine, Paris.

1889. **Tugot** (Georges) frères, couleurs et vernis, 5, rue du Renard, Paris.

1886. **Vandenbroucque** (E.), chimiste au Laboratoire municipal, 16, rue Cail, Paris.

1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 152, boulevard Montparnasse, Paris.

1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.

1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.

1889. **Vian** (G.), 17, rue d'Aumale, Paris.

1879. **Vieille** (Paul), ingénieur des poudres, 2, boulevard Henri IV, Paris.

1869. **Vigier** (Ferd.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.

1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.

1889. **Virolleaud**, ingénieur, 18, rue Soufflot, Paris.

1889. **Vladesco**, 37, rue Claude-Bernard, Paris.

1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.

1866. **Vogt** (G.), à la manufacture de Sèvres, Paris.

1887. **Voiry** (Edmond), à l'hôpital Cochin, 8, rue Thoullier, Paris.

1889. **Weeger** (aîné), 322, rue Saint-Martin, Paris.

1887. **Weil**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.

1876. **Wassermann** (M.), 17, rue de Phalsbourg, Paris.

1886 **Weissmann** (Eugène), 80, rue Taitbout, Paris.

1860. **Worms de Romilly**, 22, rue Bergère, Paris.

1868. **Wyrouboff** (G.), 141, rue de Rennes, Paris.

1874. **Yvon**, pharmacien, 7, rue de la Feuillade, Paris.

Date de l'admission.

MEMBRES NON RÉSIDANTS

1876. **Akestorides** (Théagène), poste restante (Constantinople).
1886. **Alard** (Eugène), 84, boulevard de Port-Royal, Paris.
1861. **Alexeyeff** (P.), professeur à l'Université de Kiew (Russie).
1881. **Allary** (Eugène), chimiste au Laboratoire municipal, 10, place d'Auvergne, à Brest (Finistère).
1887. **Amorini** (d') (Francisco Jose), pharmacien, Foz-do-Douro, à Porto (Portugal).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 2, rue Guépin, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1888. **Arnavon**, 10, rue du Fort-Notre-Dame, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Arneville** (H. d'), à Arguel, par Besançon (Doubs) et fabrica acido sulfurico compana F. C. By R. province de Buenos-Ayres, République Argentine (Amérique du Sud).
1884. **Arth** (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur de médecine, 14, strada Cuza Voda, Bucharest (Roumanie).
1889. **Aulagne**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1876. **Austen** (P. Towsend), Box, 130, Rogers-College, New Brunswick (New Jersey, États-Unis).
1878. **Austin** (Amory), 55, Killy street, Boston (États-Unis).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1889. **Baron**, fabricant de savons, 5, boulevard Romiau, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Barral**, professeur à la Faculté des sciences, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Paimpont, par Plelan (Ille-et-Vilaine).
1888. **Barthe**, docteur en médecine, pharmacien aide-major de 1re classe, à l'hôpital militaire de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Bayne**, Military-College, Kingston, Ontario (Canada).
1861. **Béchamp** (A.), 10, rue Jeanne-Hachette, Havre.
1879. **Benjamin** (Marcus), 15, west, 121 street, New-York (États-Unis).
1889. **Berg**, professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Bernad-Lendway** (Dr N.-Alfred), directeur du Laboratoire de chimie de la Faculté de Médecine de Bucharest (Roumanie).
1888. **Bernhard**, pharmacien, à Etrépagny (Eure).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1886. **Bicsca** (Dr Placido), 14, calle de Galiano, à la Havane (Cuba).
1877. **Blarez**, pharmacien, 97, rue Saint-Genès, à Bordeaux (Gironde).
1870. **Blas**, professeur de chimie à l'Université de Louvain (Belgique).

Date de l'admission.

1889. **Boidin** (Aug.), 16, place des Dames, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Boissieu** (Jules de), ingénieur des mines, 2, quai de la Guillotière, Lyon (Rhône).
1889. **Boittier** (Édouard), attaché aux chemins de fer andalous, 11, calle Cister, Malaga (Espagne).
1889. **Boggio**, 5, rue Paul-Bert, à Saint-Étienne (Loire).
1866. **Bolton** (Carrington), University Club, New York City (U. S. A.).
1890. **Bonna** (Auguste), Dr ès sciences, boulevard du Nord, Lyon (Rhône).
1868. **Bombicci** (Louis), professeur, à Bologne (Italie).
1889. **Boudier** (L.), pharmacien de 1re classe, à Melun (Seine-et-Marne).
1873. **Bondonneau.**
1890. **Bouchez** (L.), ingénieur aux mines de Laurium (Grèce).
1880. **Bourcart** (Robert), à Swaisland printing Ce Crayford Kent S. S. (Angleterre).
1875. **Bourgeois** (Alfred), chez Mme Félix Tissier, à Guigne-Rabutin (Seine-et-Marne).
1886. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1889. **Bourgette et Fruneau**, fabricants de produits chimiques, 13, rue du Chapeau-Rouge, à Nantes.
1865. **Boussingault** (Jos.), 11, quai Conti, hôtel des Monnaies, Paris.
1880. **Bouvier** (Adolphe), ingénieur à la direction générale du gaz, 46, rue Centrale, à Lyon (Rhône).
1888. **Breton** (C.), chimiste, à la sucrerie de Dizy-le-Gros (Aisne).
1889. **Brequin**, produits chimiques, à Ablan (Seine-et-Oise).
1880. **Brigonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).
1866. **Brückner**, à Thann (Alsace).
1880. **Bruylants** (G.), chargé de cours à la Faculté de Louvain (Belgique).
1869. **Buchanan**, 10, Moray place, à Édimbourg (Écosse).
1881. **Buisine** (A.), chargé de cours à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1875. **Buisson**, chimiste, à Évreux (Eure).
1888. **Burnay** (Éduardo), professeur de zoologie, à l'École polytechnique de Lisbonne, Portugal.
1877. **Calderon**, au laboratoire d'analyses, 14, rese de Carreta, à Madrid (Espagne).
1863. **Campani** (C. Giovanni), professeur de chimie à l'Université de Sienne (Italie).
1862. **Cannizzaro** (St.), professeur à l'Université de Rome (Italie).
1884. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1889. **Cappelle**, pharmacien de 1re classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1870. **Casthelaz** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
1874. **Cazeneuve** (Dr Paul), à la Faculté de médecine, 1, place Raspail, à Lyon (Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethleem, Pensylvanie (États-Unis).

Date de l'admission.

1880. **Gayon** (U.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 56, rue de la Benange, à la Bastide, Bordeaux (Gironde).
1888. **Georgel** (Victor), 60, rue des Tiercelins, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Gigodot**, à la Prévôté, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1875. **Giraud**, chimiste, à la manufacture de faïences de Longwy (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Gladisz**, chimiste, à Rassuen, par Istres (Bouches-du-Rhône).
1876. **Goldschmidt** (Dr S.-A.), Colombian chemical Works, 66, Water street, 51, Front street, à Brooklyn, New York (États-Unis).
1880. **Graebe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, M. D., 204, north, 36th Street, à Philadelphie.
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie à l'École des sciences, à 39, Charlotte Road Edgbaston Birmingham (Angleterre).
1888. **Grillon** (Léon), 125, rue Saint-Dizier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Grimes** (Léon), 21, rue Sainte, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1882. **Grolous** (Jules), 19, faubourg Saint-Éloi, à Choisy-le-Roi (Seine).
1875. **Guenez** (Émile), 10, impasse Delió, au Havre (Seine-Inférieure).
1888. **Guerrero** (Wladimir), ingénieur chimiste, à la sucrerie de San Fernando, à Storsé, près Grenade (Espagne).
1878. **Guiot** (Henri), chimiste, au Vieux-Jeand'heure, par Saudrupt (Meuse).
1868. **Guichard** (P.), chimiste, 194, avenue Louis-Blanc, à Moutieres-lès-Amiens (Somme).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis.
1883. **Guntz**, 3, rue la Source, Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1868. **Haeffely**, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
1876. **Haller** (A.), professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Hamonet** (l'abbé J.), Internat Saint-Clair, rue Volney, à Angers (Maine-et-Loire).
1885. **Harold** (Follows), ingénieur chimiste à l'École technique de Manchester, 142, emb deu street Hulme, Manchester.
1884. **Held** (A.), professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Hilt** (Jean), maison Hilt et Cie, à Mâcon (Saône-et-Loire).
1886. **Hugounenq**, professeur agrégé à la Faculté de Montpellier (Hérault).
1876. **Hoff** (J.-H. van't), professeur de chimie, 61, Amstel, à Amsterdam (Hollande).
1888. **Horton**, au Laboratoire du professeur Tollens, à Goettingen (Allemagne).
1885. **Jacquemin** fils, préparateur à l'École de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1873. **Jeanmaire**, chimiste, chez MM. Kœchlin frères, à Mulhouse (Alsace).
1874. **Jolin** (Séverin), à l'Université d'Upsal (Suède).
1883. **Joubert**, pharmacien chimiste, à Laval (Mayenne).
1881. **Jouisse** (Henri), 60, rue Beaunier, Orléans (Loiret).
1873. **Jouvain** (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
1888. **Kahlbaum**, privat-docent à l'Université de Bâle, Suisse.

Date de dmission.

1877. **Kienlen**, 117, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1887. **Klobbe**, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Koch**, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
1866. **Kœchlin** (Camille), à Mulhouse (Alsace).
1866. **Kœchlin** (Horace), Maison Kœchlin-Baumgartner, à Lœrrach (Grand-Duché de Bade).
1888. **Kœchlin** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
1883. **Kœchlin** (Juste), fabrique Hubner, à Moscou (Russie).
1888. **Kolb**, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
1878. **Kopp** (Ad.), 14, rue de l'Ail, à Strasbourg (Alsace).
1882. **Krause** (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen.
1873. **Kreiss** (Adolphe), maison Ehrhardt frères, à Schiltigheim, près Strasbourg.
1888. **Lachaud**, au laboratoire des Compagnies Minérales, École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université de Kiel (Prusse).
1873. **Lallemand**, Usine Poirrier, à Saint-Denis.
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de Pharmacie, à Lille (Nord).
1884. **Lavieville**, professeur au lycée de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Laze** (Louis), chimiste à la distillerie de Gollegaa, près Torès Horas par Santarem (Portugal).
1881. **Lebeuf** (L.), 26, route de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1869. **Lebiasseur**, sous-directeur de l'Usine Kuhlmann, à Loos (Nord).
1889. **Leleu** (H.), chimiste en chef des douanes, 10, rue Dugas-Mont-Bel, à Lyon (Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et Cie, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Lepercq** (Gaston), 104, rue Solferino, à Lille.
1888. **Lepierre** (Charles), ingénieur chimiste à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1877. **Leprince** (Maurice), pharmacien, à Bourges (Cher).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1889. **Lichtenberger** (P.), chimiste, à la Madeleine, par Saint-Nicolas-du-Port (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Charkoff (Russie).
1885. **Linossier**, agrégé de la Faculté de médecine de Lyon, 16, rue Sainte-Hélène (Rhône).
1883. **Lobry de Bruyn** (C.-A.), docteur ès sciences, laboratoire de chimie, à Leyde (Hollande).
1887. **Lochert** (H.), professeur chargé de cours à la Faculté des sciences, à Marseille.
1889. **Loeker**, usine du Tremblay, à Creil (Oise).
1887. **Louise**, maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon, 11, rue Laurencin (Rhône).

Date de l'admission

1885. **Lorenz** (Daniel), ingénieur chimiste, 1123, Citron street, à Philadelphie (États-Unis).
1884. **Loviton**, chimiste, au Ministère du Commerce, à Cette (Hérault).
1886. **Lugan** (Georges), pharmacien à Orbec-en-Auge (Calvados).
1877. **Mactear**, chimiste, 2, Victoria Mansions, Westminster Londres, S. W.
1885. **Malbos** (Aimé), à Allassac (Corrèze).
1888. **Malbot**, chef des travaux chimiques à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (D[r] J.-W.), University of Virginia, Albermale Co, Virginia (U. S. N. A.).
1878. **Margottet**, professeur de chimie à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C[ie], usine de Varangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 3, rue Suchet, à Lyon (Rhône).
1889. **Masset**, pharmacien de 1[re] classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1888. **Maudin**, pharmacien de 1[re] classe, 11, rue Saint-Nicolas, à Meaux (Seine-et-Marne).
1884. **Meulen** (Van der), docteur ès sciences, Hollande.
1878. **Michael** (Arthur), 14, Chestnut Street, à Boston (États-Unis).
1888. **Michaud**, à Aubervilliers (Seine).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts-fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy.
1888. **Minguin**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Miray** (Paul), teinturier, 25, boulevard Gambetta, à Rouen (Seine-Inférieure).
1888. **Moitessier**, chef des travaux pratiques à l'Institut de physique et chimie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Mohler**, à Obernay (Alsace).
1888. **Monavon**, 6, quai Claude-Bernard, à Lyon (Rhône).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1881. **Mott** (Henry-A.) junior, chimiste, 105, Water street, à New-York (États-Unis).
1888. **Motte**, chimiste, à la Maison Mouchel, à Boisthorel, par Aube (Orne).
1882. **Motten** (Jean), préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1889. **Mourrut**, 46, rue du Landy, à Saint-Ouen (Seine).
1887. **Müller**, docteur ès sciences, professeur à l'École des sciences, à Alger (Algérie).
1889. **Müller**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
3. **Nilson** (D[r] F.-L.), à Stockholm (Suède).

Date de l'admission.

1883. **Nimier** (Édouard), professeur de physique au lycée de Saint-Brieuc (Côtes-du-Nord).
1889. **Nowodworsky**, n° 11/2680, rue Bednarska, à Varsovie (Pologne russe).
1878. **Norton** (Lewis), Institute of Technology, à Boston (États-Unis).
1872. **Œchsner de Coninck** (William), maître de conférences à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1883. **Ordonneau**, pharmacien, 39, rue d'Angoulême, à Cognac (Charente).
1888. **Ossipoff** (Iwan), 63, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1887. **Palmer** (Thomas), 22, North Iron Street, à Philadelphie.
1886. **Parmentier**, professeur à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1888. **Pellier** (Ch.), 23, place de la Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Perperot**, chef des travaux chimiques à l'Université, Lisbonne (Portugal).
1889. **Perré** (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
1888. **Perrier**, 21, quai d'Issy, à Issy (Seine).
1880. **Perrussel** (Michel), chez MM. Gelhard, Monnet et Carlier à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1883. **Perry** (Nelson W.), Auburn street, Cincinnati (États-Unis).
1863. **Pesier**, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
1884. **Peter**, chimiste, rue du Marché, à Saint-Étienne (Loire).
1887. **Petit** (P.), chargé de cours, 9, rue Dom Calmet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Pillot** (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Ardennes).
1889. **Pilon** frères et **Buffet**, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
1881. **Plimpton** (Richard-T.), chimiste, Lansdowne Road, Clapham Road, à Londres.
1882. **Pottier** (Charles), rédacteur du *Moniteur des produits chimiques*, 17, rue Saint-Gilles, à Paris.
1870. **Prud'homme** (Maurice), maison Prochoroff frères, aux Trois-Montagnes, à Moscou (Russie).
1886. **Quantin**.
1886. **Quessaud**, 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1886. **Raoult**, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
1887. **Raullin**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1872. **Reboul** (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Meilhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1884. **Recoura**, chargé de cours, à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1883. **Renard**, 41, rue Claude-Bernard, Paris.
1886. **Renard**, professeur à l'École supérieure des sciences, à Rouen (Seine-Inférieure).
1878. **Reverdin** (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
1889. **Rey Pailhade** (de), 38, rue de Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Eduardo), professeur à l'Institut royal technique, à Bari-Cagliari (Italie).

Date de l'admission.

1878. **Richard** (J.-A.), 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).

1889. **Richards**, office of internal Revenue Treasury department Washington (D. C. U. S. A.).

1890. **Rietschy**, professeur de chimie à l'École de médecine de Marseille.

1880. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).

1886. **Riosca** (Placide), 14, calle de Galiano, à la Havane.

1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint-Pierre, à Lyon (Rhône).

1888. **Rodrigues** (Jose Julio), professeur à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).

1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).

1889. **Rondet**, pharmacien à Bourg-la-Reine (Seine).

1888. **Roquette** (Francisco-Ferreira), ingénieur des mines, professeur de minéralogie à l'École polytechnique de Lisbonne (Portugal).

1879. **Roset** (Henri), pharmacien, à Eutumie-en-Paramée (Ille-et-Vilaine).

1889. **Roudel et Genestout**, à Bordeaux (Gironde).

1889. **Rouger**, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).

1885. **Roux** (Eugène), chimiste des Arts et Manufactures, 114, boulevard Montparnasse.

1883. **Roux** (Léon), maître de conférences à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).

1889. **Rubbers** (Auguste), 14, rue Agha-Haman, à Constantinople.

1885. **Rupp** (Wm), chimiste, 961, 3rd Avenue, à New-York (États-Unis).

1883. **Saegui**, ingénieur civil, Paris.

1889. **Sarles** (Émile), pharmacien, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).

1860. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie de Nancy, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).

1890. **Schlumberger** (Ernest), chimiste, manufacturier.

1889. **Schmidl fils**, vernis, à Saint-Denis (Seine).

1877. **Schœn**, chimiste, 1, rue des Fossés, à Mulhouse.

1875. **Schuchardt** (Th.), fabricant de produits chimiques, à Gœrlitz (Allemagne).

1880. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).

1867. **Sestini** (Fausto), professeur à l'Université de Pise (Italie).

1880. **Simon** (Eugène), pharmacien de 1re classe, faubourg de France, à Belfort (Haute-Saône).

1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).

1885. **Smith** (Dr E.-F.), Wittemberg College à Springfield (Ohio) (U. S. A.).

1885. **Smith and French**, state Asseyer and chemist for Massachusetts, PO. Box, 3,126, Boston Mass.

1890. **Soisbault**, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côte-du-Nord).

1883. **Spring** (Walthère), 1, rue Paul-Devaux, Liège (Belgique).

1887. **Storck** (Fritz), directeur de la fabrique d'impression de Smickow, à Prague (Bohême).

1888. **Taillandier**, Porte Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).

1889. **Thévenot**, pharmacien à Dijon (Côte-d'Or).



Date de l'admission.

1876. **Thege**, ingénieur professeur à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1881. **Tiemann** (Ferd.), Königin Augusta Strasse, 50, N. W., Berlin.
1886. **Thibaut**, docteur médecin, chef des travaux chimiques de la Faculté. Lille (Nord).
1884. **Thomas** (B.) Evans, au laboratoire de chimie de l'Université d'Erlangen (Bavière).
1868. **Tollens** (Bernh.), professeur à l'Université de Gœttingen (Allemagne)
1872. **Tommasi** (Donato), 44, rue de Rennes, Paris.
1885. **Tonarelli**, censeur au lycée de Périgueux (Dordogne).
1881. **Tonnelé** (Théodore), chimiste, 48, east, 68[th] Street, à New-York (États-Unis).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C[ie], à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1887 **Trillat**, chimiste, Pont-de-Beauvoisin (Isère).
1888. **Truchot**, professeur à l'École de médecine de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1877. **Turpin**, société de Panclastite, 56, rue de la Victoire, Paris.
1876. **Varenne** (Eug.), 53, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin** (Lucien), pharmacien à Fécamp (Seine-Inférieure).
1860. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1885. **Vercruysse** (Jules), 2, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).
1880. **Vernon** (Antonin), usine Poirrier, à Saint-Denis (Seine), 6, route de Brie, à Joinville-le-Pont.
1887. **Viard** (Georges), professeur au Lycée, 25, rue Clément, à Bordeaux (Gironde).
1874. **Vignon** (Léo), maître de conférences à la Faculté des Sciences, sous-directeur de l'École de chimie industrielle, 5, place Saint-Pothin, à Lyon (Rhône).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1877. **Wenda**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1888. **Werner** (Eugène), Université d'Odessa, à Odessa (Russie).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Marcelis, à Bruxelles (Belgique).
1886. **Willey** (Thomas), Chemist, Girard College, Consultory and Analytical (Philadelphie).
1884. **Windham** (Dustan), 5, Magdales Oxford University Museum (Oxford).
1883. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 64, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1881. **Wiogorowski**, 47, faubourg de Cracovie, à Varsovie (Russie).
1878. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, east, 26[th] street, à New York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès sciences, à Roman (Roumanie).
1883. **Zuber** (Eugène), à Rixheim, par Mulhouse (Alsace).

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 109.3.90.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 6 DÉCEMBRE 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres résidants :

M. M. VIROLLEAUD, 18, rue Soufflot;
M. M. LESPIEAU, 30, rue de la Clé;
M. H. GIBIER, interne à l'hôpital Bichat.

Sont proposés comme membres :

MM. DAUNIS Y GRAU, calle Pansas, n° 6, à Barcelone, présenté par MM. ENGEL et WEIL;
M. H. RICHÉ, répétiteur à l'École centrale, 105, rue de Rome, présenté par MM. ENGEL et HANRIOT.

M. CHENEL envoie à la Société une note sur l'altération des hypochlorites sous l'action de la lumière.

M. HANRIOT expose un nouveau procédé de dosage du chlore actif dans les hypochlorites. Ceux-ci, traités par le peroxyde de cobalt, dégagent une quantité d'oxygène moitié de la quantité de chlore actif qu'ils renferment. Une table de correction pour la température et la pression permet de trouver le titre exact de l'hypochlorite sans avoir recours à aucune liqueur titrée à l'avance.

M. BERTHELOT fait observer, à ce sujet, que les erreurs des

lectures de volumes gazeux sans correction de température et de pression peuvent s'élever à 10 0/0 avec les variations de température et de pression que l'on est exposé à rencontrer couramment.

M. Colson a continué ses recherches thermo-chimiques sur la nicotine. Il combat les diverses formules proposées jusqu'à ce jour pour cet alcaloïde et en propose une renfermant à la fois un noyau pipéridique et un noyau pyrrolique.

M. Lecoq de Boisbaudran fait la critique des théories récemment émises par M. Crookes sur les méta-éléments ; il montre que les matières désignées sous les noms de Z_α et Z_β sont bien différentes de l'yttria, tant par leur poids atomique que par leurs propriétés chimiques. En outre, Z_α et Z_β fonctionnent comme matière active fluorescente, sans présenter trace du spectre électrique de l'yttria.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Observations sur une nouvelle méthode d'analyse applicable aux eaux industrielles, et aux eaux d'alimentation des chaudières à vapeur ; par M. Léo VIGNON.

J'ai publié dans le *Bulletin de la Société chimique* deux notes relatives à l'analyse des eaux (1). La première concerne les eaux industrielles envisagées au point de vue de leur épuration chimique; la deuxième s'applique à l'analyse des eaux d'alimentation des chaudières à vapeur, en vue de l'emploi des agents désincrustants. La méthode unique utilisée dans ces deux cas a été préalablement étudiée et décrite dans le *Bulletin* (2).

Les problèmes techniques que je me suis proposé de résoudre ont une importance capitale, puisqu'ils sont communs à toutes les industries qui emploient des chaudières à vapeur ou utilisent l'eau comme agent physique ou chimique. Il en résulte que la méthode analytique appliquée à leur solution doit être aussi par-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. **50**, p. 598; 3e série, t. **2**, p. 596.
(2) *Bull. Soc. chim.*, t. **49**, p. 903; t. **50**, p. 599.

faite que possible, et qu'il peut être utile de la décrire dans tous ses détails.

Or, depuis que j'ai eu l'occasion de mettre en œuvre cette méthode, j'ai reconnu qu'elle était susceptible de subir certaines modifications, qui la rendent à la fois plus expéditive et plus exacte. La présente note a pour but de faire connaître ces modifications.

On sait que l'analyse comporte deux opérations successives :

1° L'acide carbonique est dosé volumétriquement dans un volume déterminé d'eau, au moyen d'une solution titrée de chaux, en employant comme indicateur coloré la phénolphtaléine;

2° On mesure directement la quantité de carbonate de sodium nécessaire à la transformation des chlorures et des sulfates de calcium et de magnésium en leurs sels de sodium correspondants; ce résultat est obtenu en additionnant l'eau, privée préalablement d'acide carbonique libre ou à demi combiné, d'une solution titrée de carbonate de sodium. L'indicateur coloré employé dans cette deuxième opération est également la phénolphtaléine.

Enfin, dans les deux opérations, on opère par comparaison colorimétrique avec l'eau distillée.

Je n'insisterai pas sur les détails de l'opération qui ont été déjà décrits, je veux seulement appeler l'attention des opérateurs sur les deux points suivants :

1° L'eau distillée, employée pour les liqueurs types, doit être très récemment bouillie. Sans cette précaution, les résultats sont faussés de la quantité d'acide carbonique qui peut être contenue dans l'eau distillée. Or, d'après notre expérience personnelle, la quantité d'acide carbonique dissoute, dans un litre d'eau distillée préparée depuis quelques jours, peut atteindre jusqu'à 5 centimètres cubes;

2° Pour priver l'eau soumise à l'analyse d'acide carbonique libre ou à demi combiné, avant de procéder à l'essai au carbonate de sodium, il est préférable d'avoir recours à l'ébullition, plutôt qu'à l'action de la chaux. C'est là une méthode plus expéditive et plus commode.

Mais l'ébullition, qu'elle soit appliquée à l'eau distillée ou à l'eau examinée, doit s'effectuer non dans le verre, mais dans une capsule de porcelaine ou de platine. En effet, l'ébullition d'un certain volume d'eau dans le verre, prolongée pendant quelques minutes, donne à l'eau une réaction assez fortement alcaline.

J'ai constaté que le degré hydrotimétrique de l'eau distillée,

après 30 minutes d'ébullition dans le verre, s'élève toujours (2-3° en général), ce qui prouve que l'attaque du verre est notable: on évite cette cause d'erreur en employant la porcelaine ou le platine.

L'ébullition doit durer quinze minutes environ; elle doit être entretenue doucement, et ne pas aboutir à l'évaporation complète.

Le type d'eau distillée peut être obtenu en faisant bouillir 150 centimètres cubes d'eau distillée, sur lesquels on prélève le type de 50 centimètres cubes.

Pour l'eau soumise à l'analyse, devant être traitée par le carbonate de sodium, on prélèvera un échantillon de 50 centimètres cubes; après l'avoir fait bouillir pendant un quart d'heure, on rétablit le volume primitif avec de l'eau distillée bouillie. Les liqueurs, avant d'être employées, doivent être froides : on mesurera leurs volumes à la température ambiante.

N° 2. — Note sur la constitution du peroxyde de manganèse; par MM. W. SPRING et M. LUCION.

Les peroxydes ont fait l'objet d'un grand nombre de travaux; néanmoins les chimistes ne sont pas encore d'accord sur leur constitution. La difficulté paraît tenir surtout à ce que les peroxydes ne se comportent pas de la même manière quand on les soumet à l'action d'un acide : les uns donnent de l'eau oxygénée, d'autres n'en donnent pas ; en outre, les uns forment des sels en réagissant avec des acides, d'autres au contraire en réagissant avec les bases, etc.

Traube a pensé, à la suite de son travail sur la formation du peroxyde d'hydrogène pendant l'électrolyse de l'eau (1), que les peroxydes proprement dits pourraient être des combinaisons dans lesquelles l'oxygène fonctionnerait plutôt à l'état moléculaire, O=O, qu'à l'état atomique, -O-O-. Mais cette opinion a été bientôt combattue par F. Richarz (2), qui se déclare plutôt disposé à revenir aux idées de Schönbein sur les ozonides et sur les antozonides, pour expliquer les différences de propriétés des corps de formule XO^2. Il propose même des formules nouvelles pour représenter ces deux catégories de corps; selon lui, les antozonides devraient s'écrire $X\langle{}^{O}_{O}\!|$, tandis que dans les ozonides toutes les valences

(1) *Deutsch. chem. Ges.*, t. **21**, p. 821, c.
(2) *Ibid.*, t. **21**, p. 1675, a.

de l'oxygène seraient unies à l'atome X qui fonctionnerait nécessairement alors comme tétravalent

$$O{=}X{=}O.$$

Dans cet ordre d'idées, le peroxyde de manganèse aurait pour formule l'expression :

$$O{=}M{=}O.$$

Cette formule revient, au fond, à celle que Franke (1) a proposée, à peu près à la même époque, dans son travail sur les oxydes du manganèse, pour le peroxyde monohydraté

$$O{=}Mn{<}^{OH}_{OH},$$

qui se forme par l'action de l'eau sur le sulfate $O{=}Mn{=}SO^4$, lequel est, à son tour, un produit de décomposition du sulfate manganique $Mn^2(SO^4)^3$, comme Frémy (2) l'avait déjà démontré.

Si la formule de Richarz paraît trouver ainsi un appui, il n'est pas moins vrai qu'elle est en opposition avec les idées que plusieurs chimistes éminents ont exprimées sur la constitution du peroxyde de manganèse.

On a souvent proposé, en effet, de considérer MnO^2 non comme un peroxyde proprement dit, mais comme un manganate ou un permanganate de manganèse (3), c'est-à-dire :

$$2MnO^2 = MnO.MnO^3,$$

ou

$$5MnO^2 = 3MnO.Mn^2O^7.$$

Si l'on peut faire, aujourd'hui, diverses objections à cette manière de voir (4), on conviendra cependant que la formation de MnO^2 par la réaction du permanganate de potassium sur les sels manganeux s'explique plus commodément par une double décomposition accompagnée de la formation d'un sel basique selon :

$$MnO.SO^3 + K^2O.Mn^2O^7 = MnOMn^2O^7 + K^2SO^4,$$

et

$$MnO.Mn^2O^7 + 2MnO.SO^3 + 2H^2O = Mn^5O^{10} + 2H^2SO^4,$$

que par toute autre hypothèse.

En outre, le caractère salin et parfois basique du peroxyde de manganèse se trouverait mieux exprimé par la formule $3MnO.Mn^2O^7$ que par $O{=}Mn{=}O$.

(1) *Journ. f. prakt. chem.*, t. **36**, p. 451.

(2) *Comptes rendus*, t. **82**, p. 475.

(3) Guyard, *Soc. chim. de Paris* (2), t. **1**, p. 88, et Volhard, *Ann. der Chem.*, t. **198**, p. 318.

(4) O. T. Christensen, *Journ. f. prakt. chem.* (2), t. **28**, p. 1 à 37.

Le caractère acide lui-même du peroxyde de manganèse n'est pas en opposition avec la formule précédente, $3MnO.Mn^2O^7$ pouvant donner naissance à un sel plus basique encore, tel que $4MnO.Mn^2O^7$ comme M. Gorgeu (1) l'a montré.

Ce court aperçu historique montre, pensons-nous, l'utilité de vérifier, autant que la question le permet, si le corps MnO^2 est véritablement un sel ou s'il est une combinaison particulière, plus simple, de manganèse et d'oxygène.

Nous demandons la permission de faire connaître succinctement le résultat des recherches que nous avons entreprises sur ce sujet.

1° Nous nous sommes demandé d'abord s'il n'existe vraiment aucune analogie de constitution entre les peroxydes alcalins (par exemple BaO^2) et le peroxyde de manganèse.

A cet effet nous avons broyé ensemble du peroxyde de baryum pur et du chlorure manganeux cristallisé, en léger excès. La réaction se fait immédiatement; elle est accompagnée d'un dégagement d'oxygène. On obtient une masse noirâtre. Après avoir éloigné le chlorure de baryum formé et le chlorure manganeux en excès par un lavage à l'eau, on a fait l'analyse du produit.

Les nombres obtenus concordent avec la formule Mn^2O^3 et non avec MnO^2.

Il en résulte que le MnO^2 a bien une structure différente de celle de BaO^2 (2).

2° Cela posé nous avons essayé de former le peroxyde de manganèse par double décomposition à l'aide d'un manganate.

A cet effet nous avons traité le manganate de baryum pur, obtenu par la fusion de la baryte avec le peroxyde de manganèse, par une solution de sulfate manganeux.

Il suffit de maintenir les deux corps en présence, au bain-marie, pour que la réaction se passe. Elle a lieu lentement et demande

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. **66**, p. 160. — WELDON, *Jahresbericht für Chemie*, 1869, p. 1031; 1874, p. 1098.

(2) Nous avons traité également de l'azotate de plomb et de l'azotate d'argent par BaO^2. Ces corps réagissent à sec, mais ne donnent pas de peroxydes. L'azotate de plomb réagit selon :

$$Pb(AzO^3)^2 + BaO^2 = Ba(AzO^3)^2 + PbO + O,$$

et l'azotate d'argent :

$$2AgAzO^3 + BaO^2 = Ba(AzO^3)^2 + Ag^2 + O^2.$$

Les peroxydes de ces métaux ne peuvent donc pas non plus s'obtenir par ·ble décomposition avec BaO^2.

une semaine environ pour une dizaine de grammes de matière.

On obtient une poudre noire qui donne à l'analyse :

Mn	62.81
Oxygène disp	18.33

tandis que MnO^2 exige :

Mn	63.20
Oxygène disp	18.45

On a donc en réalité un corps de formule MnO^2 ; nous pensons qu'il est permis de l'écrire sous la forme $MnO.MnO^3$, eu égard à son mode de formation. Ce manganate manganeux pourrait être isomère avec le peroxyde de manganèse naturel ou avec celui que l'on obtient par le permanganate de potassium (voir plus haut) ; mais, à part une faible différence dans sa teinte, nous n'avons pu saisir jusqu'à présent aucun caractère nous obligeant à conclure à une isomérie.

3° Nous avons traité du manganate de sodium par le carbonate manganeux à l'effet de vérifier si :

$$Na^2MnO^4 + MnCO^3 = Mn.MnO^4 + Na^2CO^3.$$

La réaction ne se passe qu'à une température élevée et elle aboutit à Mn^3O^4 et non à MnO^2, sans doute parce que le MnO^2 formé d'abord a réagi ensuite avec de l'oxyde manganeux naissant provenant de la décomposition de $MnCO^3$ par la chaleur.

$$MnO^2 + 2MnO = Mn^3O^4.$$

On doit conclure de la sorte parce que nous n'avons pas pu constater de dégagement d'oxygène pendant la réaction.

4° L'expérience n° 2 paraissant démontrer la formule $MnO.MnO^3$, nous avons essayé de vérifier le caractère salin du composé en le fondant dans une atmosphère d'azote, avec de la soude. Cette expérience a déjà été faite souvent, mais sans que l'accès de l'air fût rendu absolument impossible; nous avons donc cru devoir la reprendre. On a opéré dans une nacelle d'argent placée dans un tube en verre de Bohême où circulait de l'azote. Le produit de la réaction a été lavé à fond dans un courant d'azote et séché dans les mêmes conditions.

L'analyse a donné Mn^2O^3.

On avait trouvé toujours MnO^2 pour résidu dans cette opération (voir Fremy); le fait de la formation de Mn^2O^3 permet de conclure, pensons-nous, à la formation de MnO car $MnO^2 + MnO = Mn^2O^3$.

5° Pour vérifier la relation précédente, on a chauffé Mn^2O^3 pur, préparé à l'aide de $Mn^2(SO^4)^3$, avec $HAzO^3$ étendu et constaté que la formation de MnO^2, dans ce cas, n'est pas due à une oxydation de Mn^2O^3 par l'acide azotique comme on l'a annoncé, mais à la formation de nitrate manganeux :

$$Mn^2O^3 + 2HAzO^3 = MnO^2 + Mn(AzO^3)^2 + H^2O.$$

Conclusions. — Les conclusions à tirer de ce qui précède nous paraissent devoir être les suivantes :

Le peroxyde de manganèse ne répond pas à la formule moléculaire MnO^2, mais au moins au double de celle-ci : Mn^2O^4 ; il représente très probablement le manganate manganeux

$$MnO.MnO^3.$$

Toutefois la possibilité d'obtenir un peroxyde de manganèse par la réaction d'un permanganate alcalin avec un sel manganeux permet aussi d'envisager ce corps comme un permanganate de manganèse

$$Mn^2O^7.3MnO = 5(MnO^2).$$

La question revient donc aujourd'hui à décider entre ces deux formules ou, peut-être, à s'assurer si véritablement le peroxyde de manganèse se présente sous des états isomériques. Nous nous proposons de résoudre cette question.

(Laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Liège.)

N° 3. — Mémoire sur une application de la thermochimie ; par M. Albert COLSON.

Je me propose dans ce travail de déterminer les chaleurs de dissolution et de neutralisation de quelques bases organiques, puis de tirer de cette étude des indications sur les propriétés et sur la constitution de l'une d'elles, la nicotine.

Les bases que j'ai soumises à l'expérience sont la pyridine, la pipéridine et la nicotine. Les deux premières de ces bases bouillaient à température fixe, la nicotine passait entre 248 et 251°.

Chaleurs spécifiques. — Pour déterminer la chaleur spécifique de ces trois liquides, je place un poids déterminé de chacun d'eux dans une petite fiole en platine. Celle-ci est fermée par un bouchon que traverse à frottement dur un thermomètre divisé en dixièmes de degré.

Je chauffe légèrement la fiole en agitant sans cesse ; puis je la

plonge dans un calorimètre Berthelot, en notant de minute en minute la marche de la température. Je connais :

	cal
Valeur en eau de la fiole + partie immergée du therm	1,72
Valeur en eau du calorim. + partie immergée du therm...	5,05
Quantité d'eau renfermée dans le calorimètre................	300,00

	gr
Poids de la pipéridine	33,87
— pyridine......................	34,26
— nicotine......................	21,07

J'observe l'élévation de température dans chaque expérience. Elle est toujours restée supérieure à 1° et n'a jamais dépassé 1°,30, la température de l'alcaloïde s'abaissant de 20° environ entre 35 et 15°, de 30° pour la nicotine. J'ai ainsi obtenu (1) :

		Moyenne.
Chaleur spécifique de la pipéridine liquide	0,540 ; 0,527	0,533
Chaleur spécifique de la pyridine liquide...........	0,412 ; 0,424	0,418
Chaleur spécifique de la nicotine liquide	0,423 ; 0,416	0,420

Ces données sont suffisamment précises pour les calculs auxquels elles sont destinées.

Chaleurs de dissolution. — La détermination des chaleurs de dissolution ne présente aucune difficulté, les trois bases étant extrêmement solubles. Je place le récipient qui contient l'alcaloïde dans l'eau du calorimètre Berthelot, afin que tout le système ait même température initiale ; puis je brise ce récipient qui n'est autre chose qu'une ampoule de verre très légère, et j'observe l'élévation de température. La quantité d'eau renfermée dans le calorimètre étant de 200 centimètres cubes pour toutes les expériences, j'ai obtenu :

	Poids de l'alcaloïde.	Température initiale.	Température finale.	Correction à ajouter.
	gr	o	o	o
Pipéridine.............	11,39	13,03	17,10	+0,05
Pyridine...............	14,50	13,00	14,92	+0,01
Nicotine..............	20,00	13,97	17,77	+0,03

Le calcul indique pour

	cal
Chaleur moléculaire de dissolution de la pipéridine....	6,35
— — pyridine......	2,22
— — nicotine......	6,56

(1) J'ai indiqué aux *Comptes rendus*, novembre 1889, des nombres différant légèrement de ceux-ci, parce que j'avais admis des chaleurs spécifiques trop fortes pour ces diverses bases.

Chaleurs de neutralisation. — Je prépare des dissolutions aqueuses renfermant par litre une demi-molécule de base, soit 81 grammes de nicotine; 34gr,5 de pyridine; 42gr,5 de pipéridine.

D'autre part, je fais des dissolutions d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique contenant un équivalent d'acide par litre, c'est-à-dire 36gr,5 d'HCl, 49gr de SO^4H^2. Je mélange dans le calorimètre Berthelot un volume déterminé de solution alcaline avec un volume connu d'acide, et je fais les calculs en admettant que 1 centimètre cube de chaque solution ait pour chaleur spécifique une calorie. Voici les résultats :

Pipéridine; solution aqueuse (1 mol. = 2 lit.).

	cal
1 mol. diss. + HCl diss. (1 lit. = 36gr,5)	13,00
1 mol. diss. + HCl diss. (1 lit. = 36gr,5)	13,04
1 mol. diss. + 1/2SO^4H^2 diss. (1 lit. = 49 gr.)	13,70

Pyridine; solution aqueuse (1 mol. = 2 lit.).

1 mol. diss. + HCl diss.	5,20
1 mol. diss. + 1,5HCl diss.	5,35
1 mol. diss. + 3/4SO^4H^2 diss.	6,48

Nicotine en solution aqueuse (1 mol. = 2 lit.).

	cal
1 mol. diss. + HCl diss. (1 lit. = 36gr,5)	8,07
1 mol. diss. + HCl diss. (1 lit. = 36gr,5)	8,04
1 mol. de monochlorhydrate diss. + HCl diss.	3,47
1 mol. de nicotine diss. + 4HCl diss.	12,06
1 mol. de nicotine diss. + 1/2SO^4H^2 diss.	9,54
1 mol. de nicotine diss. + 2SO^4H^2 diss.	13,46

Cherchons maintenant à faire usage des nombres que nous venons de déterminer :

Application. — Relativement à la nicotine, un fait notable se dégage des déterminations précédentes. On sait que cette base bleuit la teinture de tournesol. D'autre part, M. Berthelot a établi que l'action des bases sur les réactifs colorés est en rapport avec la chaleur dégagée par la combinaison de l'alcaloïde avec les acides. Or, étant donnée la différence considérable entre les chaleurs de combinaison des deux basicités de la nicotine, il est à prévoir que cet alcaloïde n'agira sur le tournesol que par une seule de ses basicités. En d'autres termes : si l'on titre alcalimétriquement la nicotine en se servant du tournesol comme agent révélateur, on ne

trouvera que la moitié de la base soumise à l'essai. L'expérience directe vérifie cette prévision.

Comme la nicotine que j'avais à ma disposition ne distillait pas absolument à point fixe, mais entre 248 et 251°, j'ai modifié ainsi qu'il suit cette vérification :

Chlorhydrate nicotino-stanneux $C^{10}H^{14}Az^2.2HCl+2SnCl^2+H^2O$. — J'ai obtenu ce composé en ajoutant de l'étain à une solution chlorhydrique de nicotine. Par refroidissement, il se dépose des cristaux blancs, grenus, fusibles à 162°, partiellement décomposables par l'eau ; on lave cette matière avec un peu d'eau acidulée, puis on la sèche dans l'air sec. L'analyse indique :

		Théorie.
Chlore total dosé par pesée......	33.55 %	33.77 %
SnO^2 total dosé par pesée	47.62	47.70

La concordance est donc satisfaisante entre l'analyse et la composition indiquée par la formule ci-dessus, et la nicotine entraînée dans cette combinaison est incontestablement d'une pureté parfaite. Cela posé, prenons $2^{gr},204$ de sel nicotino-stanneux, dissolvons-les dans 100 centimètres cubes d'eau environ, et précipitons l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré; filtrons, lavons et dosons l'acide libre par le carbonate de soude titré, en présence de tournesol. On trouve :

Chlore à l'état d'HCl libre.................. $0^{gr},616$

Or la quantité de chlore totale est $0^{gr},743$, dont les 5/6 égalent $0^{gr},619$, nombre sensiblement égal à 0,616.

L'hydrogène sulfuré a rendu libre tout l'acide chlorhydrique combiné à l'étain, soit $4/6 \times 0,743$; donc la nicotine ne neutralise que la moitié de l'acide chlorhydrique auquel elle est combinée, quand on se sert de la teinture de tournesol comme agent révélateur.

En résumé : j'ai démontré que la nicotine possède une basicité forte de l'ordre de l'ammoniaque, et une autre basicité très faible, qui agit à peine sur l'orangé diméthylé, quand les liqueurs sont étendues.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur le pentacétyldextrose ; E. ERWIG et W. KŒNIGS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1464). — Chauffé avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu, le glucose se transforme, comme l'ont montré Franchimont et Herzfeld, en octacétyldiglucose $O<\begin{matrix}C^6H^7O(OC^2H^3O)^4\\C^6H^7O(OC^2H^3O)^4\end{matrix}$ fusible à 134°. Il n'en est pas de même lorsque l'on fait réagir l'anhydride acétique sur le glucose, en présence d'une trace de chlorure de zinc. Le produit de la réaction, après purification, fond à 111-112° et est formé exclusivement de pentacétylglucose $C^6H^7O(OC^2H^3O)^5$. Ce corps cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles blanches anhydres, possédant une saveur légèrement amère. Il est très peu soluble dans l'eau, la ligroïne et le sulfure de carbone et réduit la liqueur de Fehling. A froid, le perchlorure de phosphore n'attaque pas sa solution chloroformique ; mais si l'on chauffe les deux corps ensemble sans dissolvant, il y a réaction violente.

Le mélange chromique brûle complètement le pentacétylglucose.

O. S. P.

Recherches sur quelques dérivés de la cyanamide ; A. SMOLKA et A. FRIEDREICH (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 86-101). — *Biguanide* (*guanylguanidine*). — Le procédé de préparation le plus avantageux consiste à chauffer à 160° un mélange de dicyanodiamide et de chlorure ou de sulfate d'ammonium. On reprend par l'eau, et on isole le biguanide à l'état de combinaison cuprique. La réaction est la suivante :

$$C^2H^4Az^4 + AzH^3 = C^2H^7Az^5.$$

Dicyanodiamidine (*guanylurée*). — Ce corps peut être obtenu :

1° En chauffant à 130-140° un mélange de sel ammoniac, d'eau et d'amidodicyanate d'argent (préparé lui-même au moyen de la cyanamide et du cyanate de potassium) :

$$CAz\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 + AzH^3 = AzH^2\text{-}C(AzH)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

2° En chauffant au bain-marie, pendant deux jours, un mélange de cyanamide, d'eau et d'urée :

$$AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH^2 + CAz\text{-}AzH^2 = AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2.$$

3° En chauffant à 150-160° un mélange d'acide cyanurique et de carbonate de guanidine :

$$AzH^2\text{-}C(AzH)\text{-}AzH^2 + CO\text{-}AzH = AzH^2\text{-}C(AzH)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

Dans chacun de ces procédés, on isole la dicyanodiamidine à l'état de combinaison cuprique.

Mélamine. — 1° On chauffe le carbonate de guanidine à 180-190° ou le chlorhydrate de guanidine à 270°, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; la réaction est la suivante :

$$3CH^5Az^3 = 3AzH^3 + C^3H^6Az^6.$$

2° On chauffe à 160° un mélange de dicyanodiamide et de carbonate de guanidine, ou à 200° un mélange de dicyanodiamide et de chlorhydrate de guanidine, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque ; on fait ensuite cristalliser dans l'eau bouillante le produit de la réaction. L'équation est ici :

$$CH^5Az^3 + C^2H^4Az^4 = AzH^3 + C^3H^6Az^6.$$

Amméline. — On chauffe à 150-160° poids égaux d'urée et de sulfate de guanidine ; on lave à l'eau bouillante le produit de la réaction, puis on le dissout dans la soude, et on précipite par l'acide acétique :

$$(C^2H^7Az^5)^2SO^4H^2 + 2COAz^2H^4 = SO^4(AzH^4)^2 + 2AzH^3 + 2C^3H^5Az^5O.$$

Acide mélanurénique (*ammélide*). — On chauffe à 160-170° un mélange de 4 parties d'urée et de 1 partie de carbonate de guanidine ; la masse est dissoute dans l'ammoniaque étendue, et la solution précipitée par l'acide acétique. On doit admettre qu'il se produit d'abord de la dicyanodiamidine, qui réagit ensuite sur l'excès d'urée :

$$C^2H^6Az^4O + COAz^2H^4 = 2AzH^3 + C^3H^4Az^4O^2.$$

Biuret-dicyanamide. — On chauffe à 160-170° poids égaux d'urée et de carbonate de guanidine ; on lave le produit à l'eau, puis on le dissout à chaud dans l'ammoniaque étendue, et on précipite par l'acide acétique. On doit admettre qu'il se produit d'abord de la dicyanodiamidine, qui se décompose ensuite suivant l'équation

$$2C^2H^6Az^4O = AzH^3 + C^4H^9Az^7O^2.$$

AD. F.

Sur la caféine ; R. LEIPEN (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 184). — En oxydant la caféine par l'ozone, l'auteur a obtenu les mêmes

produits d'oxydation que donnent l'acide azotique ou le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, c'est-à-dire de la cholestrophane (ac. diméthylparabanique), de la méthylamine, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.

Alors que les sels de caféine sont, en général, décomposables par l'eau, l'oxalate de caféine, qui est peu soluble dans l'eau froide, n'est pas altéré par un grand nombre de cristallisations dans ce dissolvant. O. S. P.

Recherches sur la polymérisation des nitriles (II). **Sur quelques nitriles di- et trimoléculaires; E. de MEYER** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 39, p. 188-199]. —

Imidobenzoylcyanéthane $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}C - CH\text{-}CH^3 \\ \| \quad\quad | \\ AzH \quad CAz \end{array}$. — On le prépare par l'action du sodium sur un mélange de benzonitrile et de propionitrile, en opérant comme pour la préparation de l'imidopropionylcyanéthane [*Bull.* (3), t. 1, p. 731]. Le produit de la réaction, lavé à l'eau, dissous dans l'éther acétique et précipité par l'éther de pétrole, forme des prismes blancs, fusibles à 97°. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique dilué, ce corps se convertit en *α-cyanéthylphénylcétone* $C^6H^5.CO.CH(CH^3).CAz$.

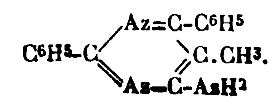
L'imidopropionylcyanéthane (décrit *loc. cit.*) se décompose progressivement, par ébullition avec l'eau, en ammoniaque et cyanure de propionyle ; il se forme en même temps de l'acide cyanhydrique, un peu d'acide carbonique et un produit qui réduit énergiquement les sels de cuivre et d'argent et qui paraît être une *oxydiéthylcétone*.

Traité par 1 molécule de perchlorure de phosphore, l'α-propionylcyanéthane se convertit, avec production d'acide chlorhydrique, en un composé ayant pour formule C^6H^8ClAz : ce corps est isolé par distillation dans un courant de vapeur d'eau ; c'est un liquide bouillant à 172-177°. L'auteur l'envisage comme le nitrile *α-méthyl-β-éthylchloracrylique* et explique sa formation par l'équation

$$C^2H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)CAz + PCl^5 = HCl + POCl^3 + C^2H^5\text{-}CCl{=}C(CH^3)CAz.$$

Chauffé à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce corps donne de l'acide carbonique et de la diéthylcétone.

Cyanodiphényléthine (*amidométhyldiphénylmiazine*)



On chauffe pendant trois heures à 150°, en tubes scellés, le produit brut de l'action du sodium sur une solution éthérée de cyanure d'éthyle, avec son poids de benzonitrile. Le produit est lavé à l'éther, puis à l'eau, et enfin cristallisé dans l'alcool dilué : il présente l'aspect de la cyanéthine; il se ramollit à 170° et fond à 172-173°.

Ce corps présente des propriétés basiques prononcées; il forme un *sulfate*, cristallisé en fines aiguilles; un *chlorhydrate* $C^{17}H^{15}Az^{3}$,HCl, en petits prismes fusibles avec décomposition à 238°.

Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, la cyanodiphényléthine échange son amidogène contre un oxhydrile et se transforme en *oxyméthyldiphénylmiazine* $C^{17}H^{14}Az^{2}O$. Ce composé cristallise en petites aiguilles fusibles à 256°, à peine solubles dans l'alcool; il paraît fonctionner à la manière des phénols : il se dissout dans les alcalis et en est reprécipité par l'acide carbonique. Traité par l'iodure de méthyle en présence de potasse, il donne un dérivé $C^{17}H^{13}Az(AzCH^{3})O$, en prismes fusibles à 121-122°.

Amidométhylisopropylmiazine $C^{10}H^{17}Az^{3}$. — Ce composé prend naissance par l'action du sodium sur une solution éthérée de cyanure d'isopropyle; il cristallise dans l'alcool faible en lamelles rhombiques, fusibles à 153-154°. AD. F.

Recherches sur l'huile d'olives; K. HAZURA et A. GRÜSSNER (*Mon. f. Chem.*, t. 9, p. 944). — On admet généralement que l'huile d'olives renferme 72 0/0 de trioléine et 28 0/0 d'un mélange de palmitine, de stéarine et d'arachine. Or, le chiffre de l'iode qu'elle devrait fixer avec cette composition (réaction de Hübl) étant 62,1, on trouve en réalité 83. Il résulte de là que la partie de l'huile considérée comme trioléine doit en réalité contenir un autre acide que l'acide oléique.

En soumettant à l'oxydation par le permanganate en solution alcaline les acides volatils de l'huile d'olives, les auteurs ont obtenu, outre l'acide dioxystéarique $C^{18}H^{36}O^{4}$, une certaine quantité d'acide sativique $C^{18}H^{36}O^{6}$. Il résulte de là que ces acides volatils sont constitués par un mélange d'acides oléique $C^{18}H^{34}O^{2}$ et linolique $C^{18}H^{32}O^{2}$. La proportion relative de ces deux acides n'a pu être déterminée exactement; elle doit néanmoins être assez rapprochée de 7 d'acide linolique pour 93 d'acide oléique.

Les auteurs ajoutent en terminant que la plupart des huiles non siccatives, et en particulier l'huile d'arachides, contiennent une certaine quantité d'acide linolique. AD. F.

Sur l'o.-nitro-éthylaniline et sur quelques-uns de ses dérivés (note préliminaire); **A. HEMPEL** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **39**, p. 199]. — L'*o.-nitro-éthylaniline* $C^6H^4(AzO^2)AzHC^2H^5$ s'obtient par l'action de l'éthylamine en solution alcoolique sur l'o.-nitrophénate d'éthyle à 140° : c'est une huile orangée, soluble dans les acides concentrés, non volatile sans décomposition.

La *dinitro-éthylaniline* $C^6H^3(AzO^2)^2AzHC^2H^5$, obtenue par l'action de l'acide nitreux sur le corps précédent en solution éthérée, cristallise en aiguilles jaune citron, fusibles à 113-114°.

L'*o.-nitronitroso-éthylaniline* forme de longues aiguilles jaunes, fusibles à 32°.

L'*o.-amido-éthylaniline* $C^6H^4(AzH^2)(AzHC^2H^5)$ est une huile incolore, bouillant à 249°.

L'*o.-amido-éthylacétanilide* $C^6H^4.Az^2H^2(C^2H^5)(C^2H^3O)$ se présente en cristaux blancs, fusibles à 104°.

L'*éthényl-o.-éthylphénylènediamine* $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}Az\\ Az-C^2H^5\end{matrix}\right\rangle C^2H^3$ cristallise dans l'alcool en lamelles ou en prismes rhombiques, incolores, fusibles à 178°.

AD. F.

Sur l'oxydation de la p.-phénylènediamine et du p.-amidophénol; E. de BANDROWSKI (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 123). — On sait que la p.-phénylènediamine et le p.-amidophénol s'altèrent rapidement à l'air; l'auteur a étudié les produits qui se forment ainsi, dans l'espoir d'isoler le p.-hydrazophénylène $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH\\ |\\ AzH\end{matrix}\right.$ et la quinonimide $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ AzH\end{matrix}\right.$ encore inconnus, mais dont on connaît des dérivés de substitution phényliques.

Lorsque l'on abandonne à l'air une solution de chlorhydrate de p.-phénylènediamine, elle se recouvre peu à peu d'une couche de petits cristaux rouges, verdâtres par réflexion; mais dans ces conditions l'oxydation est très lente (environ quatre mois pour 12 grammes de phénylènediamine). On peut l'accélérer beaucoup en traitant la solution par l'eau oxygénée, ou en y faisant passer un courant lent d'oxygène.

Le meilleur procédé consiste à l'oxyder par le ferricyanure de potassium. On lave à l'eau les cristaux qui se sont déposés. Ils correspondent à la formule $C^6H^6Az^2$ et sont très peu solubles dans l'eau, un peu plus dans l'alcool ou la benzine.

Ces cristaux fondent vers 230° en se décomposant et se dissolvent dans les acides forts. L'anhydride acétique les transforme à 130° en un dérivé monoacétylé, soluble seulement dans la nitrobenzine, et cristallisant en lames rouge-cinabre. Elles fondent à 294° en se décomposant. De ce que l'on ne peut obtenir qu'un dérivé monacétylé, il semble résulter que ce n'est pas le p.-hydrazophénylène, mais un isomère. Cette opinion est encore confirmée par le fait que les agents réducteurs ne le ramènent pas à l'état de phénylènediamine.

Le p.-amidophénol, oxydé de même à l'air ou par un courant d'oxygène, donne naissance à un corps cristallisé en aiguilles vert-foncé, très peu solubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, plus dans l'alcool. Elles fondent à 228° et correspondent à la formule C^6H^5AzO. Les acides les dissolvent en bleu foncé (surtout l'acide sulfurique avec lequel la réaction est très sensible). Ce corps se dissout aussi dans les alcalis avec une coloration rouge-violacé et est reprécipité sans altération lorsque l'on neutralise. Ne donnant pas de dérivé acétylé, il n'est guère admissible que ce corps soit la quinone-imide. De plus, par hydrogénation, il ne régénère pas l'amidophénol, mais donne une leucobase très altérable. O. S. P.

Sur les dérivés sulfonés du carvol et du carvacrol; A. CLAUS et W. FAHRION (*Journ. prakt. f. Chem.*, t. **39**, p. 356). — Lorsque l'on ajoute peu à peu du carvol à de l'acide sulfurique concentré, on observe une vive réaction, qui a lieu avec dégagement de chaleur, et la solution rouge foncé, reprise par l'eau chaude, laisse déposer une huile que l'on sépare et qui passe à la distillation entre 220 et 230°, c'est du carvacrol. La partie soluble dans l'eau contient l'acide carvacrol-p.-sulfoné, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide sulfurique étendu. Il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation et fond à 65-69° en se décomposant légèrement. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les auteurs en ont étudié différents sels.

Sel de potassium $C^{10}H^{13}SO^4K.H^2O$ petites aiguilles incolores extrêmement solubles dans l'eau.

Sel de sodium $C^{10}H^{13}SO^4Na.H^2O$ se décompose vers 100° sans perdre toute son eau de cristallisation.

Les sels de calcium et de baryum cristallisent avec $5H^2O$ et se décomposent vers 90°. Celui de plomb cristallise en aiguilles jaunâtres, très peu solubles dans l'eau, décomposables au dessous de 100°.

Le chlorure de l'acide p.-carvacrolsulfoné forme une huile cristallisable de même que l'amide correspondante.

Les agents d'oxydation le transforment en thymoquinone.

Le carvol ne subit, au contraire, aucune transformation quand on le traite par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium : il reste inaltéré, tandis que le carvacrol s'éthérifie dans ces conditions. L'éther acétique du carvacrol ainsi obtenu est une huile bouillant de 244 à 245°.

Les auteurs terminent par des considérations théoriques sur la constitution du carvol et du carvacrol, pour lesquelles nous renverrons au mémoire original. O. S. P.

Sur l'iodurațion des phénols en solution ammoniacale ; C. WILLGERODT et A. KORNBLUM (*Journ. prakt. f Chem.*, t. **39**, p. 289). — Les auteurs ont préparé d'après la méthode qu'ils ont indiquée (*Bull.*, t. **50**, p. 688), un certain nombre de phénols iodés. Il convient de dissoudre le phénol dans l'ammoniaque en présence d'alcool, et d'ajouter, en refroidissant, l'iode par petites portions. Il se dépose une huile brune dont la quantité augmente par addition d'eau et que l'on distille dans un courant de vapeur. On achève de purifier le corps par cristallisation.

Dans ces conditions, le thymol donne naissance à un *mono-iodothymol*, corps cristallisé en aiguilles blanches fusibles à 69°. Il est insoluble dans l'eau froide, peu soluble à chaud, et se dissout facilement dans les solvants organiques, ainsi que dans les alcalis. Oxydé par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, ou par le perchlorure de fer, il donne de la thymoquinone, ce qui lui attribue la formule

CH^3

I ⟨ ⟩ OH

C^3H^7

Dans le premier cas, il y a d'abord départ de l'iode et formation d'un acide thymolsulfoné correspondant.

L'acide nitrique fumant le transforme en nitrothymol, le radical AzO^2 prenant la place de l'iode.

Lorsque l'on chauffe avec de l'iodure d'éthyle la combinaison potassique de l'iodothymol, on obtient l'éther éthylique, qui est peu soluble dans l'eau et l'alcool, facilement dans les autres dissolvants. Il fond à 52°.

De même les chlorures acides donnent les éthers correspondants : l'acétate fond à 71° ; le benzoate à 95° ; l'éther picrique, obtenu par l'action du chlorure de picryle sur l'iodothymolate de potassium cristallise dans l'acide acétique en houppes d'un beau jaune, fusibles à 155°.

L'*orthocrésol,* traité de la même façon, donne surtout un diiodo-o.-crésol fusible à 69°,5 facilement soluble, dont la constitution est encore inconnue. Son éther acétique, préparé comme les précédents, fond à 56° ; l'éther picrique à 204°.

Le *p.-crésol* fournit de même un dérivé mono-iodé liquide et un dérivé diiodé cristallisé, déjà décrit par Schall et Dralle (*D. ch. G.*, t. **17**, p. 2533). L'éther éthylique du diiodo-p.-crésol fond à 77°.

Le *métacrésol* donne aussi deux dérivés, l'un liquide mono-iodé; l'autre solide, fond à 76° et a pour formule $C^7H^6I^2O$. Leur constitution n'est pas encore déterminée.

Avec les phénols polyatomiques, l'hydroquinone et le pyrogallol, cette méthode n'a donné aucun résultat. Dans les produits de la distillation, on retrouve l'iode et le phénol inattaqués.

O. S. P.

Contribution à l'étude du m.-crésol ; A. CLAUS et **Aug. DREHER** (*Journ. f. prakt. Chem.*, [2] t. **39**, p. 366). — C'est en vain que les auteurs ont essayé de préparer le dérivé orthosulfoné du métacrésol. Quelles que soient les conditions de l'expérience, le groupement SO^3H se met toujours dans la position para par rapport à l'oxhydrile.

Quand on fait agir le brome sur cet acide m.-crésol-p.-sulfoné déjà décrit (*Bull.*. t. **49**, p. 985), on n'obtient jamais de dérivé monobromé, mais un dérivé dibromé dans lequel les deux atomes de brome se fixent en ortho par rapport à l'oxhydrile. En employant la quantité nécessaire de brome, le rendement est presque théorique. Cet acide est très soluble dans l'eau , peu dans l'alcool, pas du tout dans l'éther. Il cristallise avec une molécule d'eau, et après dessiccation, fond à 140°.

Le sel de potassium cristallise très bien dans l'eau ; celui de baryum $(C^7H^5Br^2SO^4)^2Ba + H^2O$ y est peu soluble, de même que ceux de cuivre et d'argent $Cu\overline{A}^2 + 4H^2O$, $Ag\overline{A} + H^2O$.

La constitution de cet acide s'établit facilement par l'oxydation qui le transforme intégralement en thymoquinone dibromée (2.6).

On obtient encore le même acide dibromométacrésolsulfoné lorsque l'on effectue la bromuration de l'acide m.-crésoldisulfoné déjà décrit par Claus et Krauss (*Bull.*. t. **49**, p. 986), ce qui con-

duit à admettre pour cet acide disulfoné l'une des deux formules suivantes :

OH — SO^3H — CH^3 — SO^3H ou OH — SO^3H — CH^3 — SO^3H

O. S. P.

Action des alcalis et de l'ammoniaque sur les quinones halogénés; Fr. KEHRMANN (*Journ. f. prakt. Chem.*, [2] t. **39**, p. 318). — La potasse alcoolique en excès réagit sur le chloranile dans le même sens que sa solution aqueuse, en donnant de l'acide chloranilique (dioxydichloroquinone); mais il n'en est pas de même si on ajoute peu à peu une solution étendue alcoolique de potasse (1 0/0) au chloranile en suspension dans trente fois son poids d'alcool chauffé à 50°, en ayant soin d'arrêter l'addition de potasse avant que tout le chloranile ait disparu. On chauffe alors à l'ébullition, on ajoute la moitié du volume d'eau et on filtre à chaud. Par refroidissement il se dépose des cristaux d'un rouge grenat, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique bouillants. On obtient ainsi la p.-diéthoxydichloroquinone en quantité presque théorique.

Ce corps fond à 95-96° et cristallise en tables quadratiques facilement solubles dans tous les dissolvants organiques, peu dans l'eau froide, et présentant la réaction d'une quinone. L'hydroquinone correspondante, obtenue par réduction au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorure stanneux, fond à 148-150°.

Avec l'alcool méthylique on a une réduction analogue et formation de p.-diméthoxydichloroquinone, corps fusible à 130°, moins facilement soluble que le dérivé éthylique. O. S. P.

Sur l'hydroquinone et la quinone correspondant au dicrésyle; C. BRUNNER (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 174). — L'auteur a cherché à préparer par oxydation directe de la toluhydroquinone en présence d'agents déshydratants la *dioxyméthyldicrésylquinone* déjà obtenue par Nietzki (*Bull.*, t. **32**, p. 38). Il effectue cette oxydation en dissolvant l'hydrotoluquinone dans l'acide acétique, et y ajoutant peu à peu du bioxyde de manganèse pulvérisé et de l'acide sulfurique, en maintenant toujours la température au-dessous de 5°. Au bout d'une heure on précipite par l'eau glacée, et le précipité, dissous dans l'alcool chaud, se dépose par refroidissement en petits cristaux noirs. Par action des réducteurs, particulièrement du zinc et de l'acide

acétique ou de l'acide sulfureux, la solution brune de ces cristaux se décolore. En la précipitant par l'eau et faisant cristalliser le précipité dans l'alcool, on obtient des prismes quadratiques transparents d'un jaune clair, fusibles à 202°, mais en s'altérant. Ils sont assez solubles dans l'eau chaude, peu à froid, très peu dans la benzine, le toluène, l'éther, facilement dans l'alcool et l'acétone. Après dessiccation à 115°, leur composition correspond à la formule $C^{14}H^{14}O^4$ qui est celle d'un *tétra-oxydicrésyle.* Ils présentent les propriétés d'une hydroquinone; leur solution alcaline s'oxyde à l'air en devenant d'abord d'un jaune vert, puis brun, rouge et enfin noir. Les divers agents d'oxydation (chlorure ferrique, bichromate, etc.), colorent la solution en rouge brun, et ensuite il se dépose un précipité bleu.

Chauffé vers 160° avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium fondu, ils donnent un dérivé tétracétylé

$$C^{14}H^{10}O^4(C^2H^3O)^4$$

qui après cristallisation dans l'alcool, fond à 135°.

Le méthylate de sodium et l'iodure de méthyle les transforment en éther tétraméthylique $C^{14}H^{10}(OCH^3)^4$ fusible à 129°, très peu soluble dans l'alcool froid. Dans cette réaction il se produit en même temps un dérivé moins méthylé, qui reste en solution dans l'alcool et qui, chauffé avec du chlorure ferrique, donne par refroidissement des cristaux fusibles à 152° de formule $C^{16}H^{16}O^4$. C'est la *diméthyldicrésylquinone* de Nietzki.

Le tétraoxydicrésyle, oxydé par le chlorure ferrique en solution étendue, donne naissance à un corps bleu-violacé fusible à 217-220°, qui n'est autre chose que la quinhydrone correspondante $C^{14}H^{14}O^4 + C^{14}H^{10}O^4$.

Par une oxydation plus énergique (bichromate et acide sulfurique), on obtient la dicrésyldiquinone $C^{14}H^{10}O^4$ qui se produit aussi par l'oxydation de la quinhydrone. Elle forme des cristaux d'un jaune clair, insolubles dans l'eau et les alcalis, peu solubles dans l'alcool froid. Ils fondent vers 163°, mais se subliment à une température inférieure en se décomposant partiellement. En ajoutant à leur solution une quantité équivalente de tétraoxydicrésyle, on reproduit la quinhydrone correspondante. O. S. P.

Action du chlore sur la phloroglucine; Th. ZINCKE et O. KEGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1467). — La phloroglucine pure, parfaitement desséchée et dissoute dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, donne d'abord, par

l'action du chlore, la *trichlorophloroglucine* $C^6Cl^3(OH)^3$ qu'un excès de chlore transforme en *hexachlorotricétohexaméthylène*

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CCl^2 & & CCl^2 \\ CO & & CO \\ & CCl^2 & \end{array}$$

Ce composé est facilement détruit par l'eau en donnant de l'acide *dichloracétique*, de la *tétrachloracétone* et du gaz carbonique, de sorte que l'on peut représenter sa décomposition par l'équation

$$\begin{array}{c} CCl^2\text{-}CO\text{-}CCl^2 \\ | \qquad\quad | \\ CO\text{-}CCl^2\text{-}CO \end{array} + H^2O = CHCl^2\text{-}CO\text{-}CCl^2\text{-}CO\text{-}CCl^2\text{-}CO^2H.$$

Cet acide acétonique perd CO^2 et l'hexachloracétylacétone se détruit elle-même en fixant 1 molécule d'eau

$$CHCl^2\text{-}CO\text{-}CCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2 + H^2O = CHCl^2\text{-}CO\text{-}CHCl^2 + CHCl^2\text{-}CO^2H.$$

Sous l'influence de l'alcool, il se fait de même de la tétrachloracétone et de l'éther dichloracétique.

L'hexachlorotricétohexaméthylène cristallise en lamelles d'odeur piquante et fusibles à 48°. Il bout à 268-269° sous la pression ordinaire et à 150-151° sous une pression de 15 à 20 millimètres.

La réduction par le chlorure d'étain transforme une solution acétique de ce composé en trichlorophloroglucine, qui cristallise avec 3 molécules d'eau et fond alors à 134°. A l'état sec, son point de fusion est 108-109°.

Bouillie avec le chlorure d'acétyle, la trichlorophloroglucine se transforme en une *triacétine* $C^6Cl^3(OC^2H^3O)^3$.

En solution aqueuse, les produits de l'action du chlore sur la phoroglucine sont les mêmes que ceux de l'eau sur l'hexachlorotricétohexaméthylène. O. S. P.

Action de l'iodure de méthyle et de la potasse sur la phloroglucine; O. MARGULIES (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 1045-1055). — L'iodure de méthyle réagit avec dégagement de chaleur sur la phloroglucine (1 mol.) dissoute dans de la potasse (6 mol.) à 10 0/0 alcoolique (alcool à 97 0/0) : on achève la réaction au bain-marie, puis on distille l'alcool ; on reprend par l'eau, ajoute un excès de potasse, et on épuise par l'éther. On sépare

les produits de la réaction en *produits insolubles* dans la potasse, et en *produits solubles* dans ce réactif.

Les produits *insolubles* dans la potasse sont constitués par un mélange de pentaméthylphloroglucine secondaire avec les éthers monométhyliques des tri- et tétraméthyl-phloroglucines secondaires. Lorsqu'on évapore ce mélange, on obtient des cristaux baignés dans une eau-mère huileuse ; les cristaux, purifiés par cristallisation dans l'éther, fondent à 80° : ils répondent à la formule d'une *pentaméthylphloroglucine* $C^6HO^3(CH^3)^5$. Ce corps n'est pas attaqué par l'acide iodhydrique ; il ne renferme donc pas de groupe méthoxyle ; il est insoluble dans la potasse ; il ne contient donc pas d'hydroxyle phénolique ; enfin, il ne se combine pas avec le brome, et n'est attaqué ni par le permanganate ni par l'acide nitrique à l'ébullition. Bien qu'il ne réagisse pas sur la phénylhydrazine, on doit lui attribuer la constitution

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ H^3C.HC & & C(CH^3)^2 \\ OC & & CO \\ & C(CH^3)^2 & \end{array}$$

L'huile d'où s'est déposée cette pentaméthylphloroglucine distille dans le vide à 153-155° ; soumise à l'ébullition avec l'acide iodhydrique, elle donne un produit soluble dans l'éther et dans la potasse, que l'on scinde, par l'action de la benzine bouillante, en triméthylphloroglucine, insoluble dans ce réactif, et en tétraméthylphloroglucine, soluble.

La *triméthylphloroglucine* cristallise dans l'alcool méthylique en lamelles fusibles à 184°, répondant à la formule $C^6H^3O^3(CH^3)^3$; elle se dissout dans les alcalis, dont elle sature une molécule ; elle réagit à froid sur le brome en donnant un dérivé fusible à 90° ; enfin, elle réduit à froid le permanganate de potassium. On doit lui attribuer la constitution suivante (aux positions près) :

$$\begin{array}{ccc} & C(OH) & \\ HC & & C(CH^3)^2 \\ OC & & CO \\ & CH.CH^3 & \end{array}$$

La *tétraméthylphloroglucine* $C^6H^2O^3(CH^3)^4$ cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles incolores fusibles à 114° ; elle donne avec le brome un dérivé dont la formule n'a pas été établie ; elle

se dissout dans les alcalis, dont elle dissout une molécule. Sa constitution est, aux positions près, la suivante :

```
        C(OH)
    HC//  \C(CH³)²
     |     |
    OC\   /CO
       C(CH³)²
```

Les produits *solubles* dans la potasse, de la réaction de l'iodure de méthyle sur la phloroglucine, isolés de leur solution alcaline par l'action successive des acides et de l'éther, sont constitués par un mélange de la triméthyl- et de la tétraméthylphloroglucine qu'on vient de décrire. AD. F.

Sur le diphényltrichloréthane et ses homologues; C. ELBS et H. FÖRSTER (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. **39**, p. 298). — On ne peut réussir à saponifier le diphényltrichloréthane $(C^6H^5)^2CHCCl^3$ pour le transformer en acide diphénylacétique; mais lorsqu'on le réduit par le zinc et l'ammoniaque en solution alcoolique *à une température qui ne dépasse pas* 80°, il y a transposition moléculaire et formation de stilbène $C^6H^5.CH{=}CH.C^6H^5$.

Le dicrésyltrichloréthane fournit de même par réduction du diméthylstilbène fusible à 177°, et donnant un dibromure, dont le point de fusion est 207-208°.

Le di-m.-xylyltrichloréthane se transforme aussi en tétraméthylstilbène fusible à 106°, déjà obtenu dans la distillation du dixylylchloréthane, mais à haute température.

Dans ces réactions, il se forme en même temps des hydrocarbures liquides, très difficiles à purifier. O. S. P.

Sur les dérivés acétylés de l'acide quinique; E. ERWIG et W. KŒNIGS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1457). — On sait que l'acide quinique est pentatomique et monobasique et qu'il se transforme facilement en une lactone, la quinide. Par l'action de l'anhydride acétique sur l'acide quinique, Hess a obtenu autrefois un dérivé *tétracétylé* de la quinide, ce qui est inadmissible d'après la constitution attribuée à l'acide quinique.

Les auteurs ont repris cette étude et montré que le dérivé le plus substitué de la quinide est seulement triacétylé.

L'acide quinique, chauffé au réfrigérant à reflux pendant plusieurs heures avec sept fois son poids d'anhydride acétique, fournit une *triacétylquinide* $C^8H^7O^2(OC^2H^3O)^3$ fusible à 132°, peu



soluble à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais très soluble à chaud.

Les alcalis étendus ne l'attaquent pas à froid et donnent à l'ébullition des sels de l'acide quinique.

A 240° l'action de l'anhydride acétique donne naissance à un corps isomère du précédent, qui offre les mêmes propriétés, mais s'en distingue par son point de fusion (139°) et sa forme cristalline.

En présence de chlorure de zinc, l'acide quinique donne principalement de l'*acide tétracétylquinique* $C^6H^7(OC^2H^3O)^4CO^2H$, facilement séparable des précédents par les alcalis étendus. Il fond entre 130° et 135° et se dissout facilement dans l'eau chaude et les dissolvants neutres. Les sels sont aussi facilement solubles dans l'eau. L'éther fond à 135°.

En conduisant les expériences de même que Hesse, les auteurs ont montré que le produit qu'il avait obtenu par l'action de l'anhydride acétique à 170°, fusible entre 114 et 124°, n'était qu'un mélange de triacétylquinide (132°) et d'éther tétracétylquinique.

O. S. P.

Sur une nouvelle dioxynaphtaline; A. CLAUS (*Journ. f. prakt. Chem.*, [2], t. **39**, p. 315). — Forsling a obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur la β-naphtylamine un acide amidonaphtalinesulfoné, dont il a établi la constitution en le transformant en dichloronaphtaline fusible à 48°, pour laquelle il admet la formule $C^{10}H^6Cl^2(\beta_1\alpha'_1)$. (*Bull.*, t. **49**, p. 222). Cette dernière constitution n'étant pas absolument certaine, l'auteur a cherché à établir autrement la formule de ce composé. L'hydrazine, dérivée du composé diazoïque correspondant, donne par oxydation, au moyen du chlorure cuivrique, de l'acide naphtaline-α-sulfoné, transformable en α-naphtol. Le groupe SO^3H est donc bien en position α; mais on ne peut préciser quel est l'atome d'hydrogène (α) substitué par rapport au groupement AzH^2.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, le dérivé diazoïque se transforme en acide β-naphtol-α_x-sulfoné, et celui-ci, par fusion avec la potasse, a donné une dioxynaphtaline, que l'on purifie par cristallisation dans l'eau chaude. Elle fond à 134-135°, se dissout peu à froid dans l'alcool et le chloroforme, et facilement dans les autres dissolvants. Elle se colore en rouge à l'air, et ses solutions alcalines présentent une fluorescence bleue. Par l'action du chlorure ferrique, elle donne une coloration bleue, puis un préci-

pité incolore qui, par un excès de chlorure ferrique, se transforme à chaud en une résine rouge.

Son éther diacétique est beaucoup plus stable. On l'obtient en chauffant la dioxynaphtaline pendant quelques heures avec de l'anhydride acétique. Cristallisé dans l'alcool, il fond à 73°.

Quand on chauffe avec du perchlorure de phosphore l'acide β-naphtol-α-sulfoné mentionné plus haut, on obtient un α_x-chloro-β-naphtol, fusible à 128°, ainsi que la dichloronaphtaline fusible à 48°. O. S. P.

Sur l'oxydation du β-naphtol; E. EHRLICH (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 115).—Dans l'oxydation du β-naphtol par le permanganate de potassium en solution alcaline, il se forme, indépendamment de l'acide carbocinnamique déjà signalé par l'auteur (*Bull.*, 3e série, t. **1**er, p. 265), un acide différent, mais en très faible quantité (2 0/0). Il convient d'opérer en liqueur très étendue et de refroidir par la glace tout le temps que l'on verse le permanganate. Après filtration, pour séparer l'oxyde de manganèse, on ajoute de l'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction faiblement acide. Il se précipite alors des flocons rouges, que l'on sépare par filtration. La solution jaunâtre, additionnée d'un excès d'acide sulfurique, dépose peu à peu une masse résineuse brune, que l'on sèche à l'air après lavage. Elle renferme une partie de l'acide carbocinnamique (le reste étant en solution dans les eaux-mères) et le nouvel acide. Pour les séparer, on dissout dans l'alcool éthéré; par évaporation, le dernier acide se dépose le premier; on le purifie par cristallisation dans l'alcool, après avoir précipité sa solution alcoolique par l'eau, qui dissout la majeure partie de l'acide carbocinnamique. Il forme des tables réfringentes dures et incolores, fusibles à 281° et se sublimant à une température supérieure en se décomposant. Sa solubilité est très faible dans tous les dissolvants neutres usuels. Il correspond à la formule $C^{20}H^{12}O^4$, et ne donne de dérivés ni avec l'anhydride acétique, ni avec la phénylhydrazine. C'est un acide bibasique, mais les sels acides ont une tendance beaucoup plus grande à se former.

Le sel ammoniacal est très peu stable et se dissocie à l'air.

Le sel d'argent $C^{20}H^{11}O^4Ag$ est une masse blanche amorphe.

Le sel de baryum $(C^{20}H^{11}O^4)^2Ba + 7H^2O$ est bien cristallisé, facilement soluble dans l'eau chaude, très peu à froid.

Traité au réfrigérant à reflux par la quantité théorique de potasse en solution dans l'alcool et un excès d'iodure d'éthyle, l'acide se convertit en éther $C^{20}H^{11}O^4$-C^2H^5 que l'on sépare faci-

lement de l'acide inattaqué, grâce à sa grande solubilité dans le chloroforme. Il fond à 123°-124°.

L'acide en suspension dans l'eau chaude est facilement réduit par l'amalgame de sodium. Lorsque la réaction est terminée, on précipite par l'acide sulfurique une masse volumineuse qui, après dessiccation, se dissout presque entièrement dans le chloroforme; celui-ci est évaporé à sec et le résidu purifié par dissolution dans l'alcool. C'est un acide bibasique de formule $C^{10}H^{14}O^4$, sans action sur le chlorure d'acétyle. Il fond à 223°-228° et se décompose brusquement vers 265° en perdant de l'acide carbonique. Le sel de baryum $C^{20}H^{12}O^4Ba + 2H^2O$ n'abandonne que la moitié de son eau de cristallisation lorsqu'on le sèche à 100°. O. S. P.

Sur l'acétate de benzyle et les corps analogues, au point de vue de leur réaction sur le chlore et le brome; E. SEELIG [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **39**, p. 157-188]. — Voici les principaux résultats de ce long mémoire.

Le chlore n'attaque pas l'acétate de benzyle à la température ordinaire; à 150-170° il le convertit en un mélange de chlorures d'acétyle et de benzoyle. Si l'on opère en présence de chlorure ferrique, l'attaque se produit à froid et donne naissance au chlorure de p.-chlorobenzyle.

Le brome transforme à froid l'acétate de benzyle en un mélange de bromures d'o.- et de p.-bromobenzyle; il se produit en même temps un peu de bromures d'acétyle et de benzoyle.

Le benzoate d'éthyle, traité par le chlore à 200°, donne un mélange de chlorures d'acétyle et de benzoyle.

L'acétate d'éthyle, soumis à l'ébullition à l'action du chlore, se transforme en chlorure d'acétyle.

L'acétate de phényle est attaqué à froid par le chlore avec formation de trichlorophénol, de chlorure d'acétyle et d'acétate de p.-chlorophényle.

Si l'on opère à chaud, les produits de la réaction consistent en acétate de dichlorophényle (bouillant à 240°) et chlorure d'acétyle. En présence de chlorure ferrique et à froid, c'est l'acétate de trichlorophényle qui prend naissance.

Le brome transforme à froid l'acétate de phényle en un mélange d'acétate de monobromophényle et de tribromophényle.

Le gaz chlorhydrique attaque lentement à 180° l'acétate de benzyle, avec formation d'acide acétique et de chlorure de ben-

zyle ; il convertit de même le benzoate d'éthyle en chlorure d'éthyle et acide benzoïque. AD. F.

Réactions du furfurol ; L. de UDRANSZKI (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **18**, p. 248-264). — L'alcool amylique renferme toujours du furfurol, dont on ne peut le débarrasser ni par distillation, ni par traitement au bisulfite de sodium, ni même par l'action du permanganate de potassium (ce dernier réactif entraîne d'ailleurs une perte notable en alcool amylique).

On peut éliminer le furfurol par l'un ou l'autre des deux procédés suivants : 1° l'alcool amylique est mélangé avec son demi-volume d'acide sulfurique concentré, puis chauffé au bain-marie pendant huit heures ; il se colore pendant ce traitement en jaune, puis en brun, enfin en noir. On laisse refroidir, on sépare l'acide autant que faire se peut, on agite l'alcool avec du carbonate de calcium, puis on filtre, on lave à l'eau et on distille dans un courant de vapeur d'eau. Ce traitement doit être renouvelé quatre ou cinq fois ; 2° on part de l'amylsulfate de potassium ; ce sel est purifié par dissolution dans l'alcool et précipitation par l'éther ; après trois ou quatre traitements semblables, on décompose l'amylsulfate par l'acide sulfurique à 10 0/0 au bain-marie ; l'alcool est enfin agité avec du carbonate de calcium, filtré et distillé dans un courant de vapeur d'eau.

L'alcool amylique, privé de furfurol, ne donne par l'eau qu'un looche au lieu d'une émulsion, et il se sépare très rapidement de ce liquide ; il a perdu en grande partie son odeur irritante. Il ne se colore plus par l'ébullition avec de la soude, non plus que par le mélange avec l'acide chlorhydrique concentré ; enfin l'acide sulfurique concentré le colore à peine en jaune, au lieu de le noircir.

L'alcool amylique purifié se prête à l'extraction des matières colorantes, des alcaloïdes, etc.

La coloration que donne par l'acide sulfurique un mélange de furfurol et d'alcool amylique peut être utilisée pour la recherche de cet alcool supérieur dans les alcools industriels. A 5 centimètres cubes de l'alcool à examiner, on ajoute 2 gouttes d'une solution aqueuse de furfurol à 0,5 0/0 ; on verse ensuite avec précaution dans le mélange 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'empêcher une élévation de température supérieure à 60° : dans le cas où l'alcool à examiner renferme de l'alcool amylique, il se fait, à la couche de séparation, une coloration rouge qui passe au violet, puis au brun. Cette réaction est

encore sensible pour de l'alcool amylique dilué à 1/4000. On peut l'utiliser pour un dosage approximatif de l'alcool amylique : il suffira de diluer l'alcool à examiner avec de l'alcool rigoureusement pur, jusqu'à ce qu'on atteigne la limite extrême où la réaction cesse d'être perceptible. AD. F.

Recherches sur l'isoquinoléine ; Ad. CLAUS et A. EDINGER [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 491]. — L'isoquinoléine se combine à l'iodure de méthyle avec un dégagement de chaleur qui peut rendre la réaction explosive, et formation d'un produit cristallisé en aiguilles jaunes brillantes, fusibles à 159°, très solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, ayant pour formule $C^9H^7Az.CH^3I + H^2O$, et se déshydratant à 110°.

Traité par l'oxyde d'argent, ce composé donne un liquide fortement alcalin et soluble dans l'eau, d'où l'on n'a pas pu isoler de produits nettement définis, par suite d'une oxydation due au réactif lui-même. Cette liqueur alcaline régénère par les acides les produits d'addition de l'isoquinoléine avec les chlorure, bromure ou iodure de méthyle. C'est ainsi que l'acide chlorhydrique fournit une base dont le chloroplatinate se présente en petits cristaux jaunes et brillants ayant pour formule $(C^9H^7Az.CH^3Cl)^2PtCl^4$.

Si, au contraire, on traite l'iodométhylate de quinoléine par la potasse, on obtient une huile brunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et le chloroforme, incapable de se combiner avec l'acide carbonique, et donnant par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine un sel volumineux, amorphe, auquel les auteurs attribuent la formule $(C^9H^6Az.CH^3.HCl)^2PtCl^4 + 6H^2O$.

L'isoquinoléine se comporte donc, dans ses produits d'addition avec les chlorures, bromures et iodures alcooliques, de la même manière que la papavérine. Cet alcaloïde fournit, en effet, un iodométhylate $C^{20}H^{21}AzO^4.CH^3I$, cristallisé en lamelles jaunes fusibles à 193-195° : cet iodométhylate est transformé par l'oxyde d'argent en une base soluble dans l'eau, se carbonatant à l'air et régénérant par les acides les produits d'addition de la papavérine avec les chlorure, bromure ou iodure de méthyle. Au contraire, la potasse convertit cet iodométhylate en une base à peine soluble dans l'eau, ne se combinant pas avec l'acide carbonique et donnant avec les acides des composés isomériques avec les produits d'addition précédents : c'est ainsi notamment qu'on obtient par l'acide chlorhydrique et le chlorure de platine un sel amorphe, se décomposant par ébullition avec l'eau et ayant pour formule

$$(C^{20}H^{20}AzO^4.CH^3.HCl)^2PtCl^4 + H^2O.$$

AD. F.

Recherches sur la strychnine (I); **K. GAZZAROLLI de THURNLACKH** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 1-9). — *Chlorure de benzyl-strychnilium* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.C^7H^7Cl + H^2O$. — On chauffe dans un appareil à reflux un mélange de strychnine, d'alcool et de chlorure de benzyle, et on fait recristalliser dans l'alcool à 80 0/0 : on obtient ainsi de petits prismes, épais, brillants; ce corps se déshydrate à 110° et fond en se décomposant à 262-263°. C'est un poison violent, qui agit à la manière du curare, en paralysant les extrémités périphériques des nerfs moteurs.

Le *nitrate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2(C^7H^7)AzO^3$ cristallise en petits prismes brillants, ou en lamelles, fusibles avec décomposition à 262-265°.

Le *dichromate* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2.C^7H^7)^2Cr^2O^7$ forme de petites aiguilles orangées.

Le *sulfocyanate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.C^7H^7.CAzS$ se présente en aiguilles, fusibles à 236-237°.

Le *chloroplatinate* $(C^{21}H^{22}Az^2O^2.C^7H^7Cl)^2PtCl^4$ est un précipité amorphe, rouge clair, fusible à 215-216°.

L'*hydrate* $C^{21}H^{22}Az^2O^2.C^7H^7OH$ cristallise en aiguilles soyeuses, d'un rose pâle.

Tous ces composés sont précipités par la potasse, l'iodure ioduré de potassium, le ferro- et le ferricyanure de potassium, le chlorure mercurique, l'iodure double de bismuth et de potassium, le sulfure d'ammonium, etc.

Oxydé par le permanganate de potassium à la température de 60°, le chlorure a fourni de l'acide benzoïque. AD. F.

Recherches sur la constitution des alcaloïdes du quinquina (II). **La quinine; Zd. H. SKRAUP** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 39-51). — La *quiténine* $C^{19}H^{22}Az^2O^4$, obtenue autrefois par l'auteur (*Bull.*, t. **34**, p. 180) en même temps que l'acide formique, dans l'oxydation ménagée de la quinine au moyen du permanganate de potassium, fond en se décomposant à une température qui varie entre 240 et 286°, suivant qu'on la chauffe plus ou moins rapidement.

Cette base est sans action sur la phénylhydrazine.

Elle donne avec le chlorure d'acétyle, le chlorhydrate amorphe d'une base amorphe, insoluble dans la potasse, et dont le chloroplatinate, également amorphe, est une poudre rougeâtre insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide chlorhydrique, et ayant pour formule $C^{19}H^{21}(C^2H^3O)Az^2O^4.2HCl.PtCl^4$.

Traitée par l'amalgame de sodium en liqueur acide, la quiténine

fixe de l'hydrogène, en donnant une base amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Elle se combine à chaud avec l'acide bromhydrique pour donner des aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau, et renfermant $C^{19}H^{22}Az^{2}O^{4}.2HBr + 1$ à $1,5.H^{2}O$.

Oxydée par le mélange chromique, la quiténine donne de l'acide quininique, de l'acide tricarbopyridique, et de l'acide cincholoiponique $C^{8}H^{13}AzO^{4}$. Ce dernier est identique avec l'acide cincholoiponique isolé dans les produits d'oxydation de la cinchonine (appelé par suite d'une faute d'impression cincholeuponique dans le mémoire précédent). L'acide cincholoiponique hydraté fond à 126-127° ; anhydre, il fond à 225-226°.

On peut préparer facilement l'acide cincholoiponique par le procédé suivant. On dissout 55 grammes de sulfate de quinine dans 500 grammes d'eau acidulée de 30 grammes d'acide sulfurique, et on ajoute pour 100 centimètres cubes de cette solution, 380 centimètres cubes d'une solution à 4 0/0 de permanganate de potassium, en évitant toute élévation de température. On filtre et on concentre le liquide à un litre et demi, par évaporation au bain-marie. La solution de quiténine ainsi obtenue est alors oxydée par 80 grammes d'acide chromique (ou par la quantité correspondante de mélange chromique). Après réduction du chrome, on fait bouillir avec un excès de potasse ; on filtre, on neutralise par l'acide sulfurique et on fait cristalliser la majeure partie du sulfate de potassium ; les eaux-mères brunâtres sont additionnées de plusieurs volumes d'alcool, puis d'acide sulfurique jusqu'à ce que le précipité produit par l'alcool soit devenu blanc et cristallin ; on filtre, on chasse l'alcool, et on fait bouillir avec un excès de carbonate de plomb.

Ce sel de plomb soluble est précipité par l'alcool, et décomposé par l'acide sulfhydrique ; la solution ainsi obtenue est additionnée d'acide chlorhydrique et concentrée ; on obtient ainsi des cristaux de chlorhydrate d'acide cincholoiponique.

On peut appliquer ce procédé de préparation à la cinchonine.

On sait, par les travaux antérieurs de l'auteur, que les produits d'oxydation de la quinine par l'acide chromique renferment, outre les acides quininique et tricarbopyridique, des composés sirupeux, solubles dans l'alcool. L'auteur a constaté dans ces composés sirupeux la présence de la cincholoipone.

La présence de l'acide cincholoiponique et de la cincholoipone dans les produits d'oxydation de la quinine, montre qu'une portion de la molécule de cet alcaloïde possède la même constitution

qu'une partie correspondante de la molécule de la cinchonine. La différence essentielle entre ces deux alcaloïdes consisterait en ce que la partie non commune de leur molécule dérive de la p.-méthoxyquinoléine pour la quinine, et de la quinoléine pour la cinchonine. AD. F.

Recherches sur la constitution des alcaloïdes du quinquina (III). **La cinchonidine; H. SCHNIDERSCHITSCH** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 51-65). — La cinchonidine pure, fondant à 202-203°, a été oxydée en deux temps, d'abord par le permanganate en solution acide, à la température de 0°, pour la transformer en cinchoténidine, puis par l'acide chromique. Ce mode opératoire est exactement le même que celui qu'a indiqué Skraup pour la préparation de l'acide cincholoiponique au moyen de la quinine.

Le produit de l'oxydation par l'acide chromique, privé de sulfate de potasse par l'alcool, fournit par évaporation des aiguilles d'acide cinchoninique $C^{10}H^7AzO^2$.

Les eaux-mères, soumises à l'ébullition avec du carbonate de plomb, donnent un sel plombique soluble, précipitable par l'alcool, et d'où l'on extrait par l'hydrogène sulfuré, de l'*acide cincholoiponique*, $C^8H^{13}AzO^4$.

L'oxydation de la cinchoténidine peut donc être représentée par l'équation :

$$C^{18}H^{22}Az^2O^3 + 2O^2 = C^{10}H^7AzO^2 + C^8H^{13}AzO^4 + H^2O.$$

L'acide cincholoiponique obtenu au moyen de la cinchonidine est identique avec celui que l'on peut préparer avec la quinine ou avec la cinchonine. Il fond en se décomposant à des températures variant entre 126 et 222°, suivant que l'on chauffe plus ou moins rapidement. Il est dextrogyre $\alpha_D = +30°10'$. Son chlorhydrate est également dextrogyre $\alpha_D = +40°2'$.

L'acide cincholoiponique ne paraît pas réagir avec l'iodure d'éthyle. Il donne avec le chlorure de benzoyle un dérivé incristallisable, dont le sel de cuivre, amorphe, aurait pour composition $[C^8H^{10}(C^7H^5O)AzO^4]^3[Cu(OH)^2]^3 + 2H^2O$. AD. F.

Recherches sur la constitution des alcaloïdes du quinquina (IV). **La quinidine; J. WÜRSTL** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 65-73).—La quinidine $C^{20}H^{24}Az^2O^2$ a été soumise à l'oxydation en deux temps, suivant la méthode de Skraup; d'abord par le permanganate en solution acide, puis par l'acide chromique.

Le mode opératoire est le même que pour l'oxydation de la quinine, de la cinchonine et de la cinchonidine.

Les produits ultimes de cette oxydation sont l'acide quininique et l'acide cincholoiponique, déjà décrit dans les mémoires antérieurs de Skraup. AD. F.

Sur le produit d'addition de la papavérine avec le bromure de phénacyle; E. de SEUTTER (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 1035). — On chauffe pendant trois heures à 70-80° un mélange intime de 10 p. de papavérine et de 6 p. de bromure de phénacyle, et l'on fait cristalliser le produit de la réaction dans une grande quantité d'eau bouillante. On obtient ainsi de longues pyramides jaunes, très aiguës, groupées en éventail, qui se ramollissent vers 190° et se décomposent à 194°. Le corps ainsi préparé a pour formule $C^{20}H^{21}AzO^4.C^6H^5.CO.CH^2Br + 2,5H^2O$. Il est très soluble dans l'eau bouillante, l'alcool chaud, le chloroforme, le sulfure de carbone. Abandonné à l'air, il perd 1,5 mol. d'eau de cristallisation ; il se déshydrate complètement à 110°.

Le *nitrate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7O.AzO^3 + 2H^2O$ s'obtient par double décomposition entre le bromure précédent et le nitrate d'argent. Il cristallise en longues aiguilles d'un jaune pâle, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, qui se ramollissent vers 125° et se décomposent à 173°.

Le *picrate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7O.C^6H^2O(AzO^2)^3$ forme de belles aiguilles soyeuses, jaunes, peu solubles dans l'alcool bouillant ; il se ramollit à 180° et fond en se décomposant à 182°.

Le *dichromate* $(C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7O)^2Cr^2O^7$ se présente en longues aiguilles d'un jaune vif.

Le *chlorure* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7OCl + 6H^2O$ cristallise en longues aiguilles soyeuses et jaunâtres.

Le *chloroplatinate* $(C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7OCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin rougeâtre, peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *sulfate* forme de longues aiguilles jaunes, assez solubles dans l'eau chaude.

L'*hydrate* $C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7O.OH$ se produit sous la forme d'un volumineux précipité orangé par l'addition de soude à la solution froide du bromure. Il est instable, et se convertit par dissolution dans l'alcool tiède en *oxyde* $(C^{20}H^{21}AzO^4.C^8H^7O)^2O$. Ce dernier composé se présente en aiguilles insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone ; il se ramollit à 180° et fond à 186-187° ; sa solution alcoolique présente une fluorescence bleue. Cet oxyde se

produit aussi lorsqu'on soumet le bromure à une ébullition prolongée avec de l'eau. AD. F.

Sur la morphine; Zd. H. SKRAUP et D. WIEGMANN (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 101). — D'après de Gerichten et Schrötter (*Bull.*, t. **38**, p. 647) l'amine obtenue dans la distillation avec les alcalis de l'hydrate quaternaire de méthyléthocodéine est la méthylpropylamine, d'où il résulte que dans le noyau de la morphine le groupe C^3H^7 est fixé à l'azote. Au contraire, Hesse a trouvé que le produit de distillation de l'iodure de méthylméthocodéine avec la potasse est formé de triméthylamine, de sorte que la morphine contiendrait le groupement $AzCH^3$. Pour élucider la question, l'auteur a chauffé la morphine elle-même avec une solution alcoolique de potasse à 180°. Dans cette réaction, il se produit un corps non cristallisable, très peu soluble dans les dissolvants neutres, soluble dans les alcalis, qui semble être une dioxymorphine, mais en même temps la moitié environ de la morphine est détruite et donne de la méthyléthylamine que les auteurs ont soigneusement comparée avec ses trois isomères, et identifiée avec la méthyléthylamine obtenue en chauffant à 100° une solution d'éthylamine dans l'alcool avec de l'iodure de méthyle. Voici le tableau des propriétés physiques de ces bases :

	PROPYLAMINE.	ISOPROPYLAMINE.	MÉTHYL-ÉTHYLAMINE.	TRIMÉTHYLAMINE.
Point d'ébullition.	49°	31°,5	34-35°	9°,3
Chlorhydrate.....	lamelles	cubes	tables	prismes
Point de fusion..	155-158°	139°,5 / 153°,5 ?	133°	?
Chloroplatinate...	aiguilles	paillettes	aiguilles	tables dures
Point de fusion..	214°	227-228°	208°	240-245°
Chloraurate......	longues aiguilles	lamelles	longues aiguilles	grains cristallins
Point de fusion..	160°	72-73°	179-180°	253°

De là il résulte que l'azote de la morphine est en relation avec deux radicaux alcooliques, contrairement aux opinions émises jusqu'ici. Les auteurs ont pris soin de se servir d'alcool distillé sur de l'acide oxalique, et ont obtenu les mêmes résultats soit en chauffant la morphine avec de la potasse en solution dans l'alcool méthylique, soit en répétant les mêmes expériences avec la codéine. O. S. P.

Sur l'essence de bétel; J. BERTRAM et E. GILDEMEISTER (*Journ. f. prakt. Ch.* [2], t. **39**, p. 349). — Dans l'huile essentielle provenant des feuilles fraiches de bétel, Eykmann a trouvé un phénol qu'il appelle le chavicol et qui doit être identique ou isomère avec l'anol. En distillant des feuilles sèches de bétel, les auteurs ont rencontré un produit différent, isomère de l'eugénol et qu'ils désignent sous le nom de bételphénol. Ce corps de formule $C^{10}H^{12}O^2$ ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire quand il est impur, mais dans le vide il passe de 131 à 132° (H = 13 millimètres), et ainsi purifié, il bout de 254 à 255° à l'air, sans se décomposer notablement. C'est un liquide incolore, d'odeur très forte et très différente de celle de l'eugénol. Le chlorure ferrique donne avec lui une coloration bleue.

Il fournit un dérivé acétylé, qui passe à la distillation de 275 à 277° et fond à —5°, tandis que celui de l'eugénol bout à 270° et fond à 31°. Son dérivé benzoylé fond à 49-50°.

Quand on oxyde par le permanganate de potassium le dérivé acétylé, on obtient un acide incolore, fusible à 217°, de formule $C^{10}H^{10}O^5$ et par suite identique avec l'acide acétylisovanillique, l'eugénol acétylé donnant dans ces conditions de l'acide acétylvanillique. Il en résulte que l'eugénol se rapportant à l'acide vanillique (m.-méthylprotocatéchique) le bételphénol se rapporte à l'acide isovanillique, et par suite sa formule est

$$C^6H^3(C^3H^5)_{(1)}(OCH^3)_{(4)}(OH)_{(3)},$$

celle de l'eugénol étant $C^6H^3(C^3H^5)_{(1)}(OCH^3)_{(3)}(OH)_{(4)}$.

L'éther méthylique du bételphénol bout à 247-248° et est identique avec celui de l'eugénol, comme le montre la comparaison du dérivé bromé et de l'acide diméthylprotocatéchique qui en dérivent. Par suite, le groupement C^3H^5 est le même dans les deux isomères.

Dans la partie de l'essence de bétel qui est insoluble dans les alcalis, les auteurs ont trouvé une huile d'odeur agréable qui, dissoute dans l'éther et saturée de gaz chlorhydrique, a fourni un chlorhydrate cristallisé fusible à 117-118° et qui semble identique avec le produit obtenu de même en partant des essences de cubèbe ou de patchouli. O. S. P.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur les bois de teinture et leurs extraits; L. BRUEHL (*J. of ch. Ind.*, t. 8, p. 612, et *Textile Colourist*, 1889, n° 114). — L'auteur sépare les bois tinctoriaux en deux classes : ceux qu'on emploie seulement pour les matières colorantes qu'ils renferment, tels que le campêche, le brésil, le fustet, etc., et ceux dont on utilise à la fois les matières colorantes et le tanin qu'ils contiennent ; tels sont le quercitron et le sumac.

L'auteur s'occupe tout particulièrement du campêche.

C'est généralement d'après sa provenance qu'on estime la valeur d'un bois de campêche ; ainsi, les bois de Saint-Domingue, Yucatan, Monte-Christo et Laguna sont réputés les meilleurs. Ceci n'est pas toujours exact, et l'auteur le montre en donnant les résultats qu'il a obtenus avec différentes variétés de bois, résultats qui sont consignés dans le tableau suivant :

NOMS ET MARQUES des bois de campêche.	EAU pour 100.	CENDRES pour 100.	MATIÈRES combustibles pour 100.	RENDEMENT en extrait pour 100.
Yucatan	13.00	1.09	65.71	20.20
Laguna	12.38	0.96	65.66	21.00
Domingo	13.19	1.88	70.73	14.02
Monte Christo 1884	13.20	2.94	65.11	18.75
Monte Christo 1887	14.70	1.03	70.27	14.00
Fort Liberté 1886-87	13.10	0.82	65.75	20.33
Fort Liberté 1887	10.12	0.88	73.00	16.00
Fort Liberté 1885-86	12.11	2.03	68.41	17.45
Fort Liberté J. B. 1887	11.84	1.03	69.13	18.00
Yucatan E. J.	14.51	1.20	66.95	17.34
Domingo D.	13.71	2.14	64.85	19.30
Jamaïque	14.10	1.14	66.06	18.70
Jamaïque	12.10	1.30	68.60	18.00
Jamaïque	15.30	2.30	71.70	10.70

La valeur d'un bois de teinture dépend évidemment de sa richesse en matière colorante. Les fabricants d'extrait cependant prennent souvent comme critérium de sa valeur le rendement en extrait. C'est à tort, car le rendement en extrait ne dépend pas uniquement de la teneur en matière colorante.

L'extrait renferme, en effet, outre les matières colorantes, des

substances organiques et minérales, en quantité extrêmement variable, qui augmentent le poids d'extrait, mais non la valeur tinctoriale du produit.

La matière colorante du campêche peut exister dans le bois sous divers états, soit sous forme de glucosides, soit sous forme d'hématine ou hématoxyline, soit enfin sous forme de produits d'oxydation des principes précédents, tels que l'hématéine, etc. Les produits d'oxydation prennent naissance lorsque le bois est exposé à l'air ; dans ces conditions, il prend une coloration rouge foncé, qu'il communique à ses décoctions. L'oxydation porte non seulement sur l'hématine, mais encore sur les glucosides qui, dans ces conditions, donnent une nouvelle quantité de matière colorante.

Du reste, l'hématéine n'est qu'un premier terme d'oxydation ; celle-ci peut aller plus loin et fournir des composés noirs. Certaines décoctions de bois précipitent, en effet, par l'addition de sel marin, une matière résineuse noire, tandis que d'autres donnent seulement un précipité rouge-brique.

Pour avoir la valeur réelle d'un bois, il faut donc doser la matière colorante qu'il renferme et non déterminer son rendement en extrait. On trouve ainsi que des espèces de bois réputées de qualité inférieure peuvent être supérieures aux meilleures marques, et que des bois fournissant moins d'extraits que d'autres sont cependant plus riches en matières colorantes ; c'est ce que l'auteur a pu constater par des essais de teinture faits comparativement sur diverses marques de bois.

NOMS ET MARQUES des bois de campêche.	EXTRAIT alcoolique pour 100.	EXTRAIT éthéré pour 100.	RÉSIDU pour 100.	EXTRAIT aqueux pour 100.
Yucatan	37.46	60.12	2.42	20.20
Laguna	47.95	51.37	0.68	21.00
Domingo	53.47	44.95	1.58	14.02
Domingo D.	50.32	43.81	5.81	19.30
Monte Christo 1884	60.32	32.00	7.78	18.75
Monte Christo 1887	54.10	34.72	11.18	14.00
Fort Liberté 1886-87	54.11	41.89	4.00	20.33
Fort Liberté 1887	47.92	50.00	2.18	16.00
Fort Liberté 1885 1886	35.17	59.72	5.21	17.45
Fort Liberté J. B. 1887	34.81	59.24	5.95	18.00
Yucatan E. J.	38.51	58.34	3.15	17.34
Jamaïque	50.50	43.20	6.30	18.70
Jamaïque	50.71	43.05	6.24	18.00
Jamaïque	30.12	52.99	16.89	10.70

En traitant des extraits de campêche par l'éther, puis par l'alcool, l'auteur a constaté que les matières colorantes passaient complètement dans ces deux dissolvants, et que le résidu ne renfermait plus que des sels minéraux, du sucre et autres matières organiques dépourvues de pouvoir tinctorial.

Le tableau précédent résume les résultats qu'il a obtenus dans ces expériences, dont les conclusions sont faciles à tirer.

Une autre cause d'erreur qui se présente souvent réside dans ce fait que la détermination du rendement en extrait est faite sur une trop petite quantité de bois. L'auteur montre par des exemples que les résultats obtenus sur divers échantillons d'un même lot peuvent être très différents ; il a obtenu des nombres variant de 12 à 21 0/0. Il en conclut que, pour avoir des résultats exacts, il faut faire ces déterminations sur une grande quantité de bois, environ 100 kilogrammes.

L'auteur entre alors dans quelques détails sur la pratique de l'oxydation des bois par l'air humide. On a vu que cette opération avait pour but d'amener la matière colorante à l'état d'hématéine. Cette phase est atteinte lorsque la décoction du bois, qui doit être d'une couleur jaune-brun, prend une teinte rouge-vineux par l'addition d'une trace d'aluminate d'ammonium ou de sodium. Si la teinte de la décoction vire au bleu, il y a eu suroxydation, et le bois a perdu de sa valeur.

Dans le but d'activer l'oxydation (qui dure ainsi de 6 à 8 semaines), on a proposé l'emploi de certains agents chimiques. Ainsi, on ajoute quelquefois à l'eau qui doit servir à humecter le bois une certaine quantité de chlorate de potasse, d'acide oxalique, d'ammoniaque, de carbonate de soude, de phosphate d'ammoniaque, d'urine, de bichromate de potasse, de silicate de soude, etc. Ces réactifs accélèrent évidemment plus ou moins l'oxydation, mais c'est toujours aux dépens de la qualité du produit ; avec le bichromate de potasse, elle est terminée au bout de huit à douze jours.

Le rendement en extrait obtenu avec les bois oxydés est toujours plus élevé que celui fourni par les bois non oxydés. Les premiers donnent en teinture des teintes plus foncées, mais moins solides au lavage, à l'air, à la lumière, au chlore (bain de chlorure de chaux à 0°,05 B. pendant 2 minutes), etc., particulièrement ceux oxydés en présence d'urine et de bichromate de potasse.

L'auteur résume dans le tableau suivant les expériences qu'il a faites à ce sujet :

AGENTS OXYDANTS.	TEINTE obtenue avec mordant d'alumine.	POIDS d'extrait pour 100.	RÉSISTANCE à la lumière en jours.	ACTION DU CHLORE.
Bois non oxydé......	bleue	16.5	30	pas de changement.
Air et eau...........	bleue	17.8	18	altéré.
0,5 0/0 de chaux.....	violet-bleu	18.4	10	fortement altéré.
0,25 0/0 de chlorate de potasse et d'acide oxalique...........	violet-bleu	17.5	10	fortement altéré.
0,1 0/0 de bichromate de potasse.........	violet	18.0	5	décoloré.
0,25 0/0 de carbonate de soude..........	violet	17.6	10	fortement altéré.
Urine................	violet-bleu	18.0	8	fortement altéré.

Il résulte de ces expériences que l'ancien procédé d'oxydation des bois par l'air humide est le plus rationnel.

Un dernier procédé d'oxydation des bois et d'épuration des extraits est celui qui repose sur l'emploi des solutions de gélatine. Cette méthode est basée sur la propriété que possèdent ces solutions de précipiter les tanins contenus dans les décoctions de campêche.

L'auteur, en voulant vérifier le fait, constata que les résultats étaient tout à fait négatifs. Les principes analogues aux tanins, contenus dans certains bois de campêche, ne sont pas, en effet, précipités par la gélatine ; ils se rapprochent beaucoup plus par leurs propriétés de l'acide gallique, qui n'est pas précipité par la gélatine. En outre, une petite quantité de matière colorante est entraînée par la gélatine dans le précipité.

Certaines variétés de bois de campêche contiennent, il est vrai, du tanin précipitable par la gélatine, mais en si faible quantité que sa séparation par ce moyen compense à peine la perte de matière colorante faite dans l'opération.

En résumé, les résultats obtenus avec des bois oxydés par l'eau et la gélatine furent toujours inférieurs à ceux obtenus avec des bois oxydés par l'air humide seul.

Il est certain que l'oxydation ou la fermentation des bois présente plusieurs avantages, surtout lorsqu'ils doivent être employés directement pour la teinture ; mais le fabricant d'extrait doit envisager la chose à divers points de vue. Il doit surtout considérer l'usage que l'on veut faire du produit, les deux genres d'extrait ne se prêtant pas du tout aux mêmes applications. Les bois oxydés

fournissent des extraits qui donnent avec les mordants généralement employés, l'alumine, le fer, le cuivre, etc., ou leurs mélanges, des teintes différentes de celles obtenues avec les bois non oxydés. On sait, par exemple, qu'avec ces extraits, on ne peut pas obtenir certaines teintes auxquelles on arrive facilement avec les autres.

L'oxydation préalable ne peut être recommandée d'une façon générale que lorsqu'on veut produire des extraits pour noir. Les bois et les extraits oxydés par le bichromate de potasse donnent toujours des teintes qui se rapprochent beaucoup de celles obtenues avec l'indigo. Il en est de même si l'oxydation a été faite par le chlorate, l'hypochlorite ou le silicate de soude.

Les extraits fortement oxydés donnent de mauvais résultats en impression ; l'auteur montre tous les inconvénients que présente leur emploi dans cette industrie et en indique les causes.

Pour l'examen des bois et des extraits, au point de vue de leur valeur tinctoriale, l'auteur emploie la méthode suivante : dans un même bain-marie, on place un certain nombre de becherglass d'environ 1 litre de capacité. On introduit dans ces vases $0^{gr},5$ de bois, un demi à trois quarts de litre d'eau et une bande de calicot préparée (de 10^{cm} de long sur la largeur des 3 raies), sur laquelle se trouvent des raies mordancées à l'alumine, au fer, et avec un mélange de ces deux mordants. Il fait en même temps un essai pour noir sur un tissu mordancé à l'acétate d'alumine. On tient le bain-marie à la température de 75°, pendant une heure, puis pendant quinze minutes à l'ébullition, et on retire les bandes, qu'on lave avec soin et qu'on sèche. En faisant ces essais comparativement avec un bois type, on peut estimer la valeur de l'échantillon à 1-2 0/0 près.

Quand on n'a pas de bandes de calicot mordancé, on peut opérer de la façon suivante : on prend 20 grammes de coton écru ou blanchi et 5 grammes de bois, et on fait bouillir une heure. On passe ensuite le coton bien essoré, pendant cinq minutes, dans un bain contenant $0^{gr},5$ de sulfate de cuivre pour un litre d'eau. On place de nouveau le coton dans le bain de teinture, auquel on a ajouté 1 gramme de carbonate de soude, et on chauffe cinq minutes à l'ébullition. On passe alors dans le bain de mordant, puis encore dans le bain de teinture, et enfin dans un bain contenant $0^{gr},8$ de sulfate de fer pour un litre d'eau, où on le laisse dix minutes. Au bout de ce temps, on sort le coton et on le passe une dernière fois dans le bain de teinture, auquel on a ajouté 1 gramme

de chaux. On fait bouillir un quart d'heure, on rince, on sèche; on compare alors les teintes obtenues.

Les bois bruts ne contiennent jamais plus de 15 0/0 d'eau ; ceux fraichement oxydés en contiennent de 15 à 20 0/0.

Les principales impuretés que l'on trouve dans les extraits de campêche sont : la mélasse, la dextrine, le sulfate de soude, la chaux et les extraits riches en tanin, tels que le châtaignier, le quebracho, le sumac, le dividivi et le quercitron.

Dans les extraits liquides (D=1,256 à 1,312), on trouve facilement le sulfate de soude et la chaux, qui se déposent dans les tonneaux ; aussi n'ajoute-t-on généralement ces sels que dans les extraits secs; dans ceux-ci, on les décèle par l'examen des cendres.

La proportion de cendres n'indique rien au point de vue de la pureté d'un extrait; elle varie dans les extraits purs de 1,08 à 7,62 0/0, suivant l'espèce de bois et les procédés d'extraction employés, comme le montre le tableau suivant :

NOMS DES BOIS de campêche.	DÉCOCTION faite à la pression ordinaire. Cendres pour 100 de l'extrait.	DÉCOCTION faite à 1/2 atm. de pression. Cendres pour 100 de l'extrait.	DÉCOCTION faite à 1 atm. 1/2 de pression. Cendres pour 100 de l'extrait.	DÉCOCTION faite à 10 atm. de pression. Cendres pour 100 de l'extrait.
Yucatan..................	1.98	2.01	2.74	3.50
Laguna..................	1.52	1.71	2.67	3.05
Fort Liberté............	1.08	1.09	1.81	2.15
Jamaïque...............	2.33	2.35	2.94	3.72
Saint-Domingue.........	3.52	3.67	4.51	5.10
Monte Christo...........	6.40	6.47	6.91	7.23
Jamaïque...............	7.62	7.70	8.10	8.51
Mélange de différents bois.	2.27	2.20	3.01	3.71

La mélasse, le glucose et la dextrine se reconnaissent facilement au goût et à l'odeur du produit. Pour les séparer, l'auteur recommande la méthode suivante :

On traite 1 à 5 grammes de l'extrait séché à 100° par de l'alcool absolu jusqu'à ce que la solution alcoolique, additionnée d'aluminate de soude, ne donne plus la réaction de l'hématéine. Le sucre et la dextrine restent dans le résidu avec d'autres matières étrangères, où on les dose par les procédés ordinaires. Les extraits renferment normalement 0,25 à 0,50 0/0 de glucose.

L'extrait alcoolique est évaporé et le résidu séché à 100° ; on traite ensuite la masse par l'éther, et on détermine le poids de

matière enlevé par ce dissolvant et la quantité de matière insoluble.

En comparant les résultats obtenus avec ceux que fournit un extrait pur, on peut conclure s'il y a eu falsification avec du châtaignier ; celui-ci fournit, en effet, un extrait qui est presque complètement soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'éther. On étudie ensuite les résidus alcooliques et éthérés en faisant avec chacun d'eux un essai de teinture et comparant les teintes obtenues avec celles que fournissent les mêmes poids des résidus alcooliques et éthérés d'un extrait type.

La comparaison par un essai de teinture de deux extraits falsifiés ne peut donner de bons résultats que si les matières étrangères introduites sont de la dextrine, de la mélasse, du sulfate de soude, etc. ; mais, si le produit est additionné de tanin ou plutôt d'un extrait riche en tanin (châtaignier, quebracho, dividivi), cet essai ne peut donner aucune indication sérieuse, par suite de réactions colorées que le tanin donne avec les mordants. Dans ce cas, il est indispensable de séparer le tanin de la matière colorante par l'action de l'alcool et de l'éther, comme il a été dit plus haut.

On peut aussi faire l'essai de teinture en ajoutant à l'extrait 25 0/0 d'extrait de quercitron ou de sumac ; le tanin de ces bois ayant une plus grande affinité pour les fibres mordancées que celui des autres bois, l'action de ceux-ci est fort atténuée, et la comparaison des échantillons obtenus devient possible.

On peut encore obtenir d'assez bons résultats par la méthode colorimétrique. On dissout 1 gramme de l'extrait type dans un litre d'eau distillée, et, d'autre part, 2 grammes de sulfate de cuivre dans un litre d'eau. On mesure 1 centimètre cube de chaque solution qu'on introduit dans 10 centimètres cubes d'eau ; on fait bouillir et on porte à 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. On fait la même opération avec l'extrait à essayer. On examine au colorimètre les liqueurs ainsi obtenues, et on ramène à égalité de teinte par addition d'eau. On estime ainsi à 2 0/0 près la richesse de l'échantillon. Cette méthode donne de bons résultats lorsque les impuretés ne peuvent pas avoir d'action sur le sel de cuivre ; si l'extrait contient du tanin, on a toujours des résultats trop forts.

Ces diverses méthodes donnent des résultats qui suffisent généralement aux teinturiers, bien qu'ils ne soient pas d'une rigoureuse exactitude. Du reste, les difficultés que l'on rencontre pour faire une analyse quantitative exacte d'un extrait de bois de cam-

pêche, facilitent singulièrement les fraudes dont ces produits sont l'objet.

L'auteur montre ensuite les inconvénients que présente l'emploi des extraits falsifiés en impression.

On trouve dans le commerce un produit désigné sous le nom d'hématéine; ce produit n'est pas, comme son nom l'indique, de l'hématéine pure, mais un extrait pulvérulent, qui n'est pas toujours de première qualité et qui est souvent additionné de 25 à 40 0/0 de produits étrangers.

L'auteur étudie ensuite l'extrait de fustet, particulièrement au point de vue des falsifications dont il est l'objet. Les produits qu'on emploie le plus souvent pour cela sont la dextrine, la mélasse, le glucose, la glycérine, le sulfate de zinc, l'alun, l'extrait de safran d'Inde, de quercitron, les couleurs d'aniline et la nitroalizarine. Il passe en revue les méthodes employées pour rechercher ces impuretés. A. et P. B.

Fabrication de la primuline; A. G. GREEN (*J. ch. Soc.*, 1889, p. 46). — On chauffe 2 molécules de paratoluidine avec 2 atomes de soufre jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'hydrogène sulfuré. Le produit de la réaction renferme principalement la thiotoluidine de Merz et Weith $(C^7H^6.AzH^2)^2S$ et une base, $C^{14}H^{12}Az^2S$, qu'on peut appeler la déhydrothiotoluidine. Si dans cette opération on double la proportion de soufre, la thiotoluidine et la déhydrotoluidine, formées d'abord, disparaissent, et on obtient une base beaucoup plus condensée, qui a très probablement pour composition $C^{28}H^{18}Az^4S^3$ et que l'auteur écrit de la façon suivante :

$$(CH^3)C^6H^3\left\langle{Az{=}CH \atop S}\right\rangle C^6H^2\left\langle{Az{=}CH \atop S}\right\rangle C^6H^2\left\langle{Az{=}CH \atop S}\right\rangle \underset{AzH^2}{C^6H^3}.$$

Cette base est une poudre jaune, à peu près insoluble dans tous les dissolvants. Ses sels sont fortement colorés et sont décomposés par l'eau où ils sont insolubles. Sa stabilité est très grande ; elle peut être chauffée à 400° sans se décomposer.

La primuline est l'acide monosulfonique de cette base $C^{28}H^{18}Az^4S^3$; elle possède, on l'a vu, la propriété de teindre, en bain alcalin, le coton non mordancé en jaune primerose, et on peut la transformer sur la fibre même en son composé diazoïque, lequel, en réagissant sur les amines aromatiques et les phénols, donne naissance à toute une série de matières colorantes (*Bull. Soc. Chim.*, 3e série, t. 1, p. 324 et 859.) A. et P. B.

Synthèse des rosanilines au moyen des amidobenzophénones et des amines aromatiques en présence des agents chlorurants; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's J.*, t. **271**, p. 592). — L'auteur entre d'abord dans quelques considérations théoriques sur la formation des rosanilines au moyen des amidobenzophénones, et fait l'historique de la question. Il donne sous forme de tableau la liste des matières colorantes les plus importantes qui ont été obtenues par ce moyen en indiquant pour chacune d'elles la benzophénone et l'amine qui la fournit ainsi que l'agent chlorurant qu'on fait réagir sur le mélange.

La *Badische Anilin-und Sodafabrik et l'Actiengesellschaft für chemische Industrie* ont appliqué cette réaction, découverte par Caro et Gräbe (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 1350), pour la fabrication d'un certain nombre de matières colorantes. Les plus importantes sont : la tétraméthyldibenzyl-, la tétraéthyldibenzyl-, la pentaméthyl-α-naphtyl-, et la tétraéthyl-α-naphtyl-pararosaniline, qu'on trouve dans le commerce sous les noms de violet de benzyle B, violet de Benzyle 2B, bleu victoria 4B, bleu victoria BB.

Pour les préparer, on mélange molécule à molécule l'amidobenzophénone, l'amine et l'agent chlorurant (généralement le trichlorure de phosphore ou encore l'oxychlorure de carbone). Dans beaucoup de cas, la réaction commence à la température ordinaire et se termine sans qu'on observe une trop grande élévation de température. Quelquefois, cependant, il est nécessaire de refroidir ou de modérer la réaction par l'addition d'un dissolvant tel que la benzine, le toluène, le xylène, le chloroforme, etc. Dans d'autres cas, il faut aider la réaction en chauffant le mélange vers 100°. Quoi qu'il en soit, il est toujours avantageux d'opérer en présence d'un excès d'amine, de façon que le mélange reste neutre; dans ces conditions il est aussi plus fluide. On peut encore arriver à ce dernier résultat en ajoutant au mélange une certaine quantité d'un dissolvant neutre. A. et P. B.

Préparation des matières colorantes dérivées des rosanilines par l'action des chlorures d'acides aromatiques sur les amines aromatiques tertiaires; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's J.*, t. **272**, p. 44). — En faisant réagir les chlorures d'acides sur les monamines tertiaires en présence de composés qui favorisent la condensation, on obtient des matières colorantes appartenant au groupe de la rosaniline. Ainsi, si on traite par le chlorure de benzoyle la diméthylaniline

mélangée à du chlorure de zinc, on obtient le tétraméthyldiamido-triphénylcarbinol ou vert malachite.

L'auteur passe en revue les nombreuses applications qui ont été faites de cette réaction, découverte par O. et E. Fischer (*D. ch. G.*, 1878, t. **11**, p. 942 et t. **12**, p. 797 et 800), pour la production de matières colorantes.

La *Badische Anilin-und Sodafabrik* et la *Gesellschaft fur chemische Industrie* fabriquent ainsi depuis 1883 l'hexaméthyl-pararosaniline, l'hexaéthylpararosaniline et la triméthyl-triphényl-pararosaniline.

Pour obtenir des rosanilines substituées symétriques (hexaméthyl-pararosaniline, triméthyltriéthylpararosaniline, par exemple), on fait réagir l'oxychlorure de carbone gazeux ou en solution dans la benzine sur la base tertiaire en présence des chlorures de zinc, de fer ou d'aluminium. Il se forme d'abord un chlorure acide qui, en réagissant sur l'excès de base tertiaire, donne naissance à la matière colorante correspondante.

Si on veut obtenir des rosanilines substituées dans lesquelles les 2/3 seulement des groupes substitués soient symétriques (par exemple la pentaméthylphényl- ou tétraméthyldiphényl pararosaniline), on fait réagir l'oxychlorure de carbone sur l'amine tertiaire, de façon à ne pas dépasser la formation du chlorure de l'acide amidé tertiaire, et pour cela on supprime l'emploi du chlorure de zinc ou on emploie un agent du même genre, mais peu énergique.

En traitant alors par la soude caustique étendue le produit de la réaction qui renferme le chlorure acide, l'amine en excès et son chlorhydrate, on décompose le chlorure et on sépare, par décantation et filtration l'amine qui n'a pas réagi de la solution aqueuse des sels de soude. Celle-ci, traitée par l'acide chlorhydrique, donne l'acide amidobenzoïque tertiaire qui, après dessiccation, est transformé de nouveau en son chlorure par l'action du perchlorure de phosphore. Ce chlorure une fois obtenu, on le fait réagir sur l'amine voulue, en présence de chlorure d'aluminium. La réaction terminée, on peut éliminer l'amine employée en excès en traitant le produit par la vapeur d'eau ou par l'acide chlorhydrique à chaud.

A. et P. B.

Résumé des procédés de synthèse des rosanilines par l'action des halogènes sur les amines aromatiques; O. MÜLHÄUSER (*Dingler's J.*, t. **272**, p. 376). — Après avoir examiné les conditions dans lesquelles les

mélanges d'amines aromatiques sont aptes à former des rosanilines, l'auteur passe en revue les méthodes qui ont été proposées pour la préparation de ces corps par l'action des halogènes sur les amines. Il donne, sous forme de tableaux, la liste de tous les procédés employés et pour chacun d'eux les amines employées, le réactif qu'on fait agir sur le mélange, le nom de l'auteur du procédé, le lieu et la date de sa publication.

On a proposé comme agents déshydrogénants, pour la transformation en rosanilines des mélanges d'amines, l'action directe des halogènes, chlore, brome, iode; certaines combinaisons de ces halogènes avec les métalloïdes ou les métaux capables de dégager, dans les conditions de l'opération, tout ou partie de l'halogène qu'elles renferment ou encore des mélanges d'acide chlorhydrique et d'agents oxydants faibles qui constituent une source de chlore.

Tous les procédés employés appartiennent donc à l'une des catégories suivantes :

1° Action du chlore, du brome ou de l'iode sur un mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidine, un mélange de para et d'orthotoluidine, ou encore un mélange d'orthotoluidine et de diphénylamine.

2° Action des combinaisons métalliques des halogènes, telles que les chlorure, bromure, iodure ou fluorure mercurique; chlorure cuivrique, chlorure, iodure ou fluorure de zinc; chlorure ferrique; chlorure ou bromure stannique; chlorure uranique et pentachlorure d'antimoine sur un mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidine; de paratoluidine et de diphénylamine; de cumidine et d'aniline.

Les composés ne cèdent généralement dans la réaction qu'une partie de leur chlore; ainsi, le chlorure stannique est ramené à l'état de chlorure stanneux; le chlorure cuivrique à l'état de chlorure cuivreux, etc.;

3° Action des combinaisons halogénées des métalloïdes telles que le chlorure de soufre et l'hexachlorure de carbone, C^2Cl^6, sur des mélanges d'aniline, de para et d'orthotoluidine; de paratoluidine et de diphénylamine. Dans la réaction, l'hexachlorure de carbone abandonne deux atomes de chlore et est ramené à l'état de C^2Cl^4.

4° Action de l'acide chlorhydrique sur les mêmes mélanges d'amines en présence d'agents oxydants faibles, tels que le prussiate rouge, l'acide stannique, l'oxyde ferrique, l'oxyde de bismuth, oxyde d'antimoine, l'oxygène ou l'acide nitrique. Le chlore qui se gage dans la réaction, agit comme agent de deshydrogénation.

5° Action de l'acide chlorhydrique sur le mélange d'aniline, de para et d'orthotoluidine en présence de nitrobenzine, de nitronaphtaline, de nitraniline ou d'acide picrique, etc., et de chlorure ferreux ou de chlorure de zinc, etc.

Dans ces conditions, le chlorure ferreux, par exemple, qui donne de très bons résultats, provoque, en présence de l'acide chlorhydrique et de la nitrobenzine, un dégagement de chlore, se transforme ainsi en chlorure ferrique, qui cède son chlore aux bases aromatiques et la réaction se poursuit de même tant qu'il reste de la nitrobenzine dans le mélange.

L'auteur donne ensuite les équations des réactions qui se passent dans la formation des rosanilines par ces procédés. Ainsi, avec le chlorure stannique et un mélange de paratoluidine et d'aniline, on aurait :

$$C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-H\\-H\\-H\end{array}\right. + 3(SnCl^4) = 3HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{array}\right. + 3(SnCl^2),$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-Cl\\-Cl\\-Cl\end{array}\right. + H.C^6H^4.AzH^2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-Cl\\-C^6H^4.AzH^2,\\-Cl\end{array}\right.$$

$$C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-Cl\\-C^6H^4.AzH^2\\-Cl\end{array}\right. + H.C^6H^4.AzH^2 = HCl + C\left\{\begin{array}{l}-C^6H^4.AzH^2\\-C^6H^4.AzH^2\\-C^6H^4.AzH^2.\\-Cl\end{array}\right.$$

A. et P. B.

Fabrication des tissus imperméables; E. DÖRING (*Dingler's J.*, t. **222**, p. 185). — L'auteur examine les différents procédés qui ont été proposés pour rendre les tissus imperméables, et fait remarquer que la majeure partie des nombreux brevets qui ont été pris à cet effet ne peuvent être appliqués dans l'industrie.

Tous ces procédés rentrent dans l'une ou l'autre de ces deux méthodes : 1° le tissu est recouvert d'une couche de savon terreux formé par double décomposition sur la pièce ; 2° le tissu est imprégné d'une substance inattaquable par l'eau qu'on applique en passant la pièce dans la matière amenée à l'état de fusion ou dissoute dans un dissolvant approprié.

Dans le premier cas, on produit généralement un savon alumineux en passant successivement le tissu dans un bain d'acétate d'alumine et de savon alcalin.

L'acétate d'alumine se prépare de la façon ordinaire, par double décomposition entre l'acétate de plomb et le sulfate d'alumine. L'excès de sulfate d'alumine ne gêne pas ; mais il faut éviter autant que possible la présence d'acide libre. Le bain d'acétate d'alumine marque 3° B et est porté à la température de 50° dans une chaudière à double enveloppe ou par circulation de vapeur.

A la solution aqueuse de savon on ajoute généralement de la cire, de la résine, de l'huile minérale et même du caoutchouc qu'on émulsionne dans la liqueur.

Les quantités nécessaires pour 1 mètre carré de tissu sont : 30 grammes de savon de suif, 25 grammes de cire du Japon, 1gr,5 de caoutchouc dissous dans l'essence de térébenthine et 1 gramme de vernis. On fond d'abord la cire et on ajoute la solution de caoutchouc ou le vernis, on agite, puis on verse une solution saturée de foie de soufre dans la proportion de 5 0/0 du poids du caoutchouc employé. Lorsque tout est bien mélangé, on ajoute la quantité nécessaire de savon dissous dans l'eau chaude et on porte la liqueur à 500cc.

Lorsqu'on doit colorer le bain de savon, on emploie les matières colorantes artificielles solubles dans les matières grasses (nigrosine, phosphine, etc.) qu'on ajoute au mélange en même temps que la cire et le caoutchouc.

Dans la seconde méthode, le produit qui donne les meilleurs résultats est un mélange d'oleum Rusci (produit obtenu dans la distillation du bois) et de cire brune. Lorsque le mélange est assez fluide, on l'emploie tel quel ; dans le cas contraire, on y incorpore un peu de térébenthine, etc.

L'auteur décrit ensuite l'appareil qu'on emploie pour passer les étoffes dans cette préparation. Les tissus ainsi préparés sont débarrassés des produits les plus volatils par l'action de la vapeur d'eau. Pour cela, on les place pendant une demi-heure dans une caisse métallique dans laquelle on fait arriver de la vapeur à 1,5 atmosphère. Les huiles éthérées entraînées viennent se condenser avec la vapeur dans un serpentin placé à la fin de l'appareil.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 17.1.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 13 DÉCEMBRE 1889.

Présidence de M. BERTHELOT.

Sont nommés membres de la Société :

MM. DAUNIS Y GRAU, et H. RICHÉ.

Sont proposés comme membres :

MM. C. FRANCHE, 16, boulevard Voltaire, présenté par MM. DIRWELL et RIGAULT ;

Auguste RUBBERS, rue Agha Haman, 14, Constantinople, présenté par MM. VERNEUIL et MAQUENNE.

DE PERSON, licencié ès sciences mathématiques et physiques, rue Berthollet, 26, présenté par MM. SAINT-PIERRE et HANRIOT.

LERICHE, préparateur à l'École de chimie, présenté par MM. SAINT-PIERRE et HANRIOT.

E. MILLERY, chimiste aux hauts fourneaux de Jarville, 33, rue du Montet, Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

P. MULLER, agrégé de physique, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

ROUYER, licencié ès sciences, préparateur à la Faculté des sciences de Nancy, présenté par MM. FRIEDEL et HALLER.

M. ENGEL, cherchant les relations qui peuvent exister entre la précipitation équivalent à équivalent des chlorures en solution saturée par l'acide chlorhydrique et les abaissements moléculaires du point de congélation des chlorures également en solution saturée, fait remarquer que les abaissements moléculaires des chlorures des métaux bivalents sont sensiblement doubles des abaissements des chlorures des métaux monovalents.

M. BERTHELOT fait remarquer que l'action de l'acide chlorhydrique peut varier selon que la chaleur de formation du chlorhydrate de

chlorure l'emporte sur celle de l'hydrate salin et sur celle de l'hydrate d'acide chlorhydrique; dans ce cas, il se forme un chlorhydrate. Si, au contraire, celle de l'hydrate d'acide chlorhydrique est supérieure aux deux autres, c'est cet hydrate qui se forme de préférence en enlevant l'eau à la dissolution qui laisse alors déposer le chlorure.

M. Engel, ayant essayé d'obtenir le divinyle par l'action du sodium sur le bromure de vinyle, a obtenu de l'acétylène et de l'hydrogène. Il fait remarquer, à ce sujet, que le chlore et le brome d'un carbone secondaire ou d'un carbone doublement lié à un atome de carbone voisin, tendent à être éliminés sous forme d'hydracides.

M. Maquenne signale un nouveau principe sucré, la β inosite $C^6H^{12}O^6$, qu'il a extrait de la pinite en soumettant celle-ci à l'action de l'acide iodhydrique bouillant; il se dégage de l'iodure de méthyle en quantité telle que l'on est conduit à attribuer à la pinite la formule $C^7H^{14}O^6$, ce qui en fait un isomère de la bornésite.

Le β inosite se transforme, quand on l'oxyde par l'acide azotique, en acide rhodizonique ou tétraoxyquinone; sous l'influence de l'acide iodhydrique à 160°, elle donne du phénol comme l'inosite des feuilles de noyer; avec les acides acétique et benzoïque, elle fournit des éthers hexacides. Elle se distingue de l'inosite ordinaire par son point de fusion (247-248°), par son pouvoir rotatoire $\alpha_D = +65°$ et par une solubilité beaucoup plus considérable.

La β inosite est également distincte du matézodambose dont le pouvoir rotatoire est très faible, et du produit étudié par M. Tanret, qui est lévogyre.

La pinite qui a servi à ces recherches semble identique à la sennite ou cathartomannite de Draggendorff. Son pouvoir rotatoire est sensiblement plus fort que celui donné par M. Berthelot pour le produit original.

M. Ch. Combes rappelle les travaux de M. A. Girard sur les sucres de caoutchoucs. Les trois principes sucrés isomères extraits des caoutchoucs ont été traités par M. Girard par l'acide iodhydrique et lui ont donné de l'iodure de méthyle et trois sucres isomères des glucoses, le dambose, le bornéodambose et le matézodambose, qui est dextrogyre.

Le dambose a été reconnu par M. Maquenne comme identique à l'inosite. M. Combes a pris le point de fusion du matézodambose pur et a trouvé 246°; il a déterminé le poids moléculaire par la

méthode cryoscopique et a trouvé 171 au lieu de 180, poids moléculaire des glucoses; enfin il a reconnu que cette substance donne, par oxydation, les réactions de l'inosite.

Ces faits l'induisent à penser que la β inosite pourrait bien être identique au matézodambose, et devrait conserver ce nom.

M. Tanret a retiré de l'aspidosperma Quebracho un principe sucré, cristallisé en prismes rhomboïdaux anhydres, qu'il appelle *québrachite*. Ce sucre non fermentescible a pour formule $C^{14}H^{14}O^{12}$; il fond comme les pinites à 186°, il est lévogyre $[\alpha_D] = -80°$. Il donne en se dédoublant par l'acide iodhydrique de l'iodure de méthyle et un autre sucre que l'auteur appelle inosite lévogyre parce qu'il donne avec l'acide nitrique la réaction de l'inosite, qu'il en a la composition $C^{12}H^{12}O^{12},2H^2O^2$, mais que de plus il est lévogyre $[\alpha_D] = -55°$. Il fond à 238°.

M. Ph.-A. Guye a trouvé une relation entre le poids moléculaire M d'un corps, son coefficient critique x (rapport de la température critique absolue à la pression critique) et son pouvoir réfringent spécifique R, calculé par la formule en n^2. En désignant par f un facteur qui doit être le même pour tous les corps, et dont la valeur moyenne est comprise entre 1 et 1,8; cette relation est de la forme $x = f$MR. On peut la déduire des formules établies par MM. Maxwell, van der Waals et Laurentz. Étant donnée la forme de l'équation $x = f$MR, le coefficient critique doit suivre les mêmes lois que le pouvoir réfringent moléculaire MR; on peut, en effet, déterminer des coefficients atomiques critiques analogues aux coefficients atomiques de réfraction, et cette étude montre que le coefficient du carbone ne conserve pas toujours la même valeur, suivant le mode de liaison simple, double ou triple de cet atome. Il en est de même pour l'oxygène.

SÉANCE DU 27 DÉCEMBRE 1889.

Présidence de M. Friedel.

Sont nommés membres de la Société :

MM. C. Franche, A. Rubbers, de Person, Leriche, E. Millery, P. Muller et Rouyer.

Sont présentés pour devenir membres de la Société :

M. Moreigne (Henri), licencié ès sciences physiques, 84, boulevard de Vaugirard, présenté par MM. Friedel et Béhal.

M. PHILIPPE CHUIT, docteur ès sciences, maison Kerne et Sandos, à Bâle, présenté par MM. FRIEDEL et GUYE.

MM. BÉHAL et AUGER, en faisant réagir le chlorure d'éthylmalonyle en présence du chlorure d'aluminium sur les carbures aromatiques, benzine, toluène, m.xylène, naphtaline, ont obtenu des combinaisons qu'ils nomment provisoirement *acides à sels rouges*. Le caractère commun de ces composés est de donner avec les alcalis et les carbonates alcalins des solutions variant du rouge orangé au rouge violet.

Le métaxylène donne un composé répondant à la formule $C^{13}H^{14}O^2$.

M. C. CHABRIÉ présente les premiers résultats d'un travail commencé en collaboration avec M. Guye, relatif à l'action des chlorures de carbone sur les composés maloniques sodés de la formule $CHNa(CO^2R)^2$ ou $CNa^2(CO^2R)^2$. Avec CCl^4 et $CHNa(CO^2C^2H^5)^2$, ils ont obtenu l'éther pentane-symétrique octo-carbonique $C\left(CH<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}\right)^4$ et par saponification le sel de potassium correspondant.

Les auteurs se proposent en particulier de préparer le dérivé tétrasodique $C\left(CNa<^{CO^2C^2H^5}_{CO^2C^2H^5}\right)^4$, et d'étudier l'action des chlorures de carbone sur ce nouveau composé.

M. FRIEDEL présente au nom de M. J. de Rey Pailhade une note sur de nouvelles propriétés chimiques de l'extrait alcoolique de levure de bière.

M. GUYE (Ph.) mentionne le fait que la relation $x = f MR$, qu'il a établie précédemment, peut conduire à des formules d'où l'on tire la valeur du poids moléculaire des corps liquides. Dans le cas particulier où deux liquides possèdent le même point d'ébullition sous la pression normale, la même densité à 0° et le même pouvoir réfringent spécifique, on peut démontrer que leurs poids moléculaires doivent être les mêmes.

Cette relation se trouve très approximativement vérifiée pour certains groupes de corps isomères, tels que les dérivés aromatiques des séries ortho, méta et para, les éthers fumarique et maléique, citraconique et mésaconique.

MM. CH. FRIEDEL, A. et CH. COMBES, en étudiant l'électrolyse de l'acide tartrique ont reconnu que le dégagement d'acide carbo-

nique et d'oxyde de carbone était accompagné de la production du glyoxal.

M. ENGEL rappelle à ce propos qu'en voulant autrefois préparer le glyoxal par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide tartrique, il a obtenu de l'acide pyruvique en même temps qu'un dégagement d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 4. — Remarques sur un discours de M. W. Crookes, relatif à l'histoire des terres rares; par M. LECOQ de BOISBAUDRAN.

Le 28 mars 1889 (1), M. Crookes, président de la Société chimique de Londres, a prononcé, devant cette Société, un discours dans lequel il expose ses idées sur la nature des terres rares, et en particulier sur celle de l'yttria.

Sans entrer dans une discussion détaillée des théories proposées par mon savant collègue, j'ai cru nécessaire de présenter aussitôt quelques observations sur la façon dont M. Crookes appréciait mes recherches, et de rectifier certains points de l'histoire des terres rares ; aussi ai-je adressé, dès le 25 mai 1889, à la Société chimique de Londres, une réponse aux parties du discours de M. Crookes qui concernaient mes recherches ; mais le comité de rédaction a refusé d'insérer ma réclamation, se fondant sur ce que le règlement s'oppose à la publication de tout article traitant de controverse ou ne décrivant pas d'expériences nouvelles. Je ne puis m'empêcher de faire remarquer que le discours de M. Crookes avait tous les caractères d'une véritable controverse et rééditait beaucoup de recherches déjà publiées.

Ne craignant plus maintenant d'abuser de l'hospitalité du *Journal de la Société chimique de Londres* et espérant obtenir libéralement celle du *Bulletin de la Société chimique de Paris*, je développerai un peu davantage la discussion suivante et j'y traiterai succinctement certaines questions que je n'avais pas abordées dans ma première rédaction ; j'estime, d'ailleurs, que cela ne sera pas inutile pour dissiper une partie de l'obscurité que les théories

(1) Voir : *Nature*, 4 avril 1889, et *Journal of the Chem. Soc.*, May 1889.

nouvelles de M. Crookes ont, je le crains, jetée sur la question des terres rares.

1° *Remarques sur la question de l'yttria.*

Je désire établir les réserves les plus formelles quant à la propriété de la découverte des terres Z_α et Z_β, terres qui sont la vraie cause d'une grande partie des bandes fluorescentes primitivement attribuées à l'yttria par M. Crookes et maintenant considérées par lui comme caractéristiques d'un certain nombre d'éléments nouveaux qu'il pense avoir le droit de nommer parce qu'il en aurait le premier découvert l'individualité (1).

Sur ce dernier point (et toujours en ce qui concerne les terres Z_α et Z_β), mon savant collègue se fait illusion, car non seulement il n'a point été le premier à reconnaître l'individualité des terres Z_α et Z_β (chacune de ces terres donnant plusieurs bandes fluorescentes), mais *il l'a positivement niée*, soutenant, contradictoirement avec moi (2), que les bandes fluorescentes de l'ancienne yttria (réellement dues pour une grande part à Z_α et à Z_β) étaient caractéristiques de l'yttria elle-même.

Il ne faut pas oublier que tous les chimistes s'accordaient alors pour appeler « yttria » la terre dont le métal produit le spectre électrique bien connu et possède un poids atomique qu'on avait, à cette époque, trouvé égal à environ 89.5.

(1) Now these constituents of the old yttria are not *impurities* in yttria, any more than praseodymium and neodymium are impurities in didymium. They proceed from a real splitting up of the yttrium molecule into its components and when this process is completed the *old yttria* has disappeared. If these newly-discovered components on further examination should be found worthy to take the rank of elements, I think, as first discoverer, I am entitled by the custom prevalling among men of science, to name them (*Nature*, 4 avril 1889, p. 541). Ce que je traduis ainsi : « Maintenant, ces parties constituantes de l'ancienne yttria ne sont pas plus des *impuretés* dans l'yttria que le praséodyme et le néodyme ne sont des impuretés dans le didyme. Elles résultent d'une véritable scission de la molécule yttrium en ses parties élémentaires et quand l'opération est achevée, l'ancienne yttria a disparu. Si, après plus ample examen, ces parties constituantes, nouvellement découvertes, étaient jugées dignes de prendre le rang d'éléments, je pense que, comme premier auteur de leur découverte, je serais en droit de les nommer, suivant l'usage adopté par les hommes de science. »

(2) W. Crookes, *Comptes rendus*, 2 juin 1885, p. 1330 ; 15 juin 1885, p. 1495 ; 1er mars 1886, p. 506 ; 15 mars 1886, p. 646 ; et 21 juin 1886, p. 1464. — Lecoq de Boisbaudran, *Comptes rendus*, 8 juin 1885, p. 1439 ; 7 septembre 1885, p. 552 ; 14 septembre 1885, p. 588 ; 19 avril 1886, p. 899 ; 28 juin 1886, p. 1536 ; 12 juillet 1886, p. 113 ; et 11 octobre 1886, p. 627.

Maintenant, il est vrai, M. Crookes admet que les bandes phosphorescentes de Z_α et Z_β (1) appartiennent à des terres étroitement apparentées à l'yttria ; il considère même ces terres (et quelques autres) comme étant des espèces d'yttria (2) : leurs métaux, dit-il, représentant *des méta-éléments* de l'yttrium. Le mélange (ou la combinaison) de ces méta-éléments devrait réaliser la synthèse de l'ancienne yttria. Alors même qu'on adopterait cette interprétation, j'aurais encore découvert l'individualité des terres Z_α et Z_β, non seulement beaucoup avant mon savant contradicteur, mais *en opposition directe* avec ce qu'il publiait à cette époque sur le sujet.

Mais l'interprétation proposée par M. Crookes me paraît être privée de tout appui scientifique. En réalité, les terres Z_α et Z_β se placent, par tous leurs caractères, extrêmement loin de l'yttria, dans laquelle elles n'existent qu'en faibles proportions, sous forme d'impuretés difficiles à éliminer (on les trouve aussi en petites quantités dans plusieurs autres terres rares brutes). Au contraire, ces terres Z_α et Z_β sont considérablement plus abondantes ailleurs, ainsi qu'il arrive pour Z_β dans les anciennes terbines jaunes, et pour Z_α dans les erbines brutes riches en holmine.

(1) Les principales bandes de Z_α et de Z_β sont actuellement attribuées par M. Crookes aux terres qu'il appelle : G_α ; G_β ; G_δ ; G_ζ.

(2) I submit my yttrium, or my G_α, G_β, etc. to the intense heat of the electric spark, the little differences of molecular arrangement vanish and the atoms of which the molecules of yttrium, G_α and G_β are alike composed reveal their presence in identical spectra (*Genesis of the Elements*, p. 11). Ce que je traduis ainsi : « Je soumets mon yttrium, ou mes G_α, G_β, etc., à la chaleur intense de l'étincelle électrique, les petites différences d'arrangement moléculaire disparaissent, et les atomes dont sont semblablement composées les molécules d'yttrium, G_α et G_β, révèlent leur présence par la production de spectres identiques. »

We may reasonably suspect that between the molecules we are accustomed to deal with in chemical reactions, and the component or ultimate atoms, there intervene sub-molecules, sub-aggregates of atoms, or meta-elements, differing from each other according to the position they occupy in the very complex structure known as *old yttrium* (*Journal of the Chem. Soc.*, May 1889, p. 272). Ce que je traduis ainsi : « Nous pouvons vraisemblablement supposer qu'entre les molécules auxquelles nous avons coutume d'avoir affaire dans les réactions chimiques, et les composants, ou atomes ultimes, se placent des sous-molécules, des sous-agrégats d'atomes, ou méta-éléments, différant l'un de l'autre suivant la position qu'ils occupent dans l'édifice très complexe que nous connaissons sous le nom d'*ancienne yttria*. »

Dans une autre théorie, M. Crookes suppose que le corps producteur de la bande citron pourrait peut-être aussi être la cause du spectre électrique. Cette hypothèse ne saurait tenir contre ce fait que la terre Z_α (corps producteur de la bande citron) ne donne pas le spectre électrique quand elle a été convenablement préparée. (Voir *Proc. of the Royal Soc.*, 17 février 1887, p. 180).

Donc, Z_α et Z_β sont de simples impuretés dans l'ancienne yttria, et les fractionnements de M. Crookes, bien qu'offrant sans doute de l'intérêt à certains points de vue, ne sauraient être considérés comme suffisamment parfaits, car l'éminent chimiste n'en a retiré ni yttria non fluorescente, ni Z_α, ni Z_β, privées de la propriété de donner le spectre électrique de l'yttrium.

En réalité, les terres Z_α et Z_β ne produisent pas le spectre électrique de l'yttrium, mais produisent brillamment les spectres de renversement quand elles sont présentes en notables quantités, et très brillamment les spectres de fluorescence au vide quand on en mêle quelques faibles traces à des dissolvants solides appropriés (sulfate d'yttria pur, alumine, sulfate de chaux, etc.).

D'un autre côté, l'yttria purifiée ne fluoresce plus au vide, soit sulfatée seule, soit mêlée à du sulfate de chaux, mais elle donne son beau spectre électrique.

De l'extrême éclat du spectre fourni dans le vide par l'ancienne yttria, M. Crookes conclut que ce phénomène ne peut pas être raisonnablement attribué à de légères traces d'impuretés (1). A mon avis cependant, la vérité se trouve dans la proposition contraire. Surtout au sein des corps solides, la fluorescence, ainsi que je l'ai souvent fait voir, n'est brillante que lorsqu'il n'y a qu'une quantité faible ou modérée, de matière active. M. Crookes lui-même n'a-t-il pas publié des faits importants sur l'extinction mutuelle de l'ancienne yttria fluorescente et de la samarine, et n'a-t il pas appelé l'attention sur l'extrême petitesse des proportions d'ancienne yttria, ou de samarine, qui suffisent pour faire apparaître une belle fluorescence dans le sulfate de chaux ?

En réalité, l'éclat fluorescent de l'ancienne yttria constituerait déjà par lui-même une forte présomption en faveur de cette supposition que la matière productrice de la fluorescence existe seulement en minime proportion dans la masse totale.

Quant à la notion de *pureté* d'une substance, elle paraît être différente pour M. Crookes et pour moi ; ainsi, le savant chimiste désirant étudier la fluorescence du sulfate de chaux, prépare ce

(1) A very short time ago every living chemist would have called these samples *yttria*. Moreover, they all give my phosphorescent spectrum in *vacuo* with such intensity that such phosphorescence cannot be rationally ascribed to slight traces of impurities (*Journal of the Chem. Soc.*, May 1889, p. 273). Ce que je traduis ainsi : « Il y a très peu de temps, tout chimiste aurait appelé ces échantillons *yttria*. De plus, ils donnent tous mon spectre phosphorescent *in vacuo* avec une telle intensité qu'une semblable phosphorescence ne peut pas être rationnellement attribuée à de légères traces d'impuretés. »

sel comme suit : « Du sulfate de chaux fut préparé en partant d'un rhombe de spath d'Islande incolore, transparent, et qui avait servi en optique. Il fut dissous dans l'acide nitrique ; le nitrate fut décomposé par de l'acide sulfurique distillé, et le sulfate calciné fut essayé dans le tube. La phosphorescence est d'un brillant bleu verdâtre, sans bandes ni raies (1). »

La phosphorescence verte, ainsi obtenue, était évidemment due au manganèse, élément qui est très commun dans les carbonates de chaux naturels (qu'ils soient transparents ou non), et que M. Crookes n'a même pas essayé d'éliminer, non plus d'ailleurs qu'aucune des autres impuretés.

Le sulfate de chaux, exempt de manganèse, ne donne point de fluorescence verte.

Les terres Z_α et Z_β ne diffèrent pas moins de l'yttria par leurs propriétés chimiques que par leurs qualités physiques. L'équivalent de Z_β (égal au moins à 124,7) est considérablement supérieur à celui de l'yttria (égal à environ 75,7). Ceci place les deux corps aux extrémités opposées de la série des terres rares. Z_α elle-même se concentre dans des terres de faible basicité et d'équivalents très élevés.

Dans les fractionnements, Z_α et Z_β se rassemblent à une grande distance de la place occupée par l'yttria. Véritablement, ces terres Z_α et Z_β, qu'elles soient simples ou complexes (question tout à fait en dehors de la présente discussion), sont, par toutes leurs propriétés, beaucoup plus différentes de l'yttria productrice du spectre électrique que le didyme ne l'est du lanthane ou du samarium : les appeler des *méta-éléments* de l'yttria serait la négation de toutes les données expérimentales.

Mais M. Crookes pense que les bandes fluorescentes produites par mes terres Z_α et Z_β, au moyen de la méthode de renversement, ne sont pas identiques avec celles qu'on observe dans les tubes au vide avec le sulfate de « l'ancienne yttria », et cela parce que les longueurs d'ondes mesurées ne s'accordent pas *exactement*.

On sait pourtant que les positions des bandes dues à une seule et même matière active subissent des déplacements quand on change le corps solide dans un excès duquel la matière active a

(1) Calcium sulphate was prepared from a colourless and transparent rhomb of Iceland spar which had been used for optical purposes. It was dissolved in nitric acid, the nitrate was decomposed with distilled sulphuric acid and the ignited sulphate tested in the tube. The phosphorescence is bright greenish-blue without bands or lines. (*Proc. of the Royal Soc.*, 17th Febr 1887, p. 120.)

été diluée. Il est facile de comprendre que le dissolvant solide, en se combinant avec la matière active, peut et même doit toujours modifier la fluorescence de cette dernière. C'est pourquoi la comparaison des longueurs d'ondes ne peut pas raisonnablement s'établir entre un spectre de renversement obtenu avec une solution aqueuse de chlorure ou de nitrate et un spectre au vide provenant d'un sulfate d'yttria contenant des traces de la même matière active (1). Cette objection de M. Crookes m'étonne d'autant plus que j'ai fréquemment donné des preuves de ces altérations des longueurs d'ondes consécutives aux changements de dissolvants solides et que mon savant contradicteur a lui-même étudié et publié plusieurs cas intéressants dans lesquels on voyait les bandes du samarium être simples ou doubles suivant la nature du sulfate dans lequel on diluait la samarine.

Je ne me suis certes pas borné à l'observation des spectres de renversement de Z_α et de Z_β, bien que les bandes ainsi obtenues montrassent évidemment déjà leur communauté d'origine avec celles de l'ancienne yttria observée au vide. Le nombre des bandes et leurs positions relatives sont très analogues dans les deux cas.

J'ai journellement fait usage de la méthode de fluorescence des corps solides (procédé de M. Crookes avec le sulfate de chaux; mon propre procédé avec l'alumine, etc.).

J'ai en outre vérifié la complète identité d'origine des bandes en mêlant des traces de Z_α et de Z_β (exemptes d'yttria productrice du spectre électrique) avec de l'yttria pure et non fluorescente, ou avec du sulfate de chaux. Les longueurs d'ondes deviennent alors identiques, qu'on ait employé en petite proportion (de environ 1 : 1000 à environ 1 : 10,000), comme matières actives, soit l'ancienne yttria, soit Z_α-Z_β. Il est regrettable que M. Crookes n'ait pas pris la peine, peu considérable, de répéter une aussi décisive expérience (2).

(1) Moreover, the bands of these *reversion spectra*, at their strongest, are but faint and hazy substitutes for the brilliant lines of yttria seen by the *bombardment* process, and they do not even in all cases agree with them in position. (*Journal of the Chem. Soc.*, May 1889, p. 280.) Ce que je traduis ainsi : « De plus, les bandes de ces *spectres de renversement*, lorsqu'elles sont le plus développées, ne sont que de faibles et vagues représentations des brillantes raies de l'yttria qu'on voit par le procédé du *bombardement*, et ne s'accordent même pas toujours avec elles quant à leurs positions.

(2) J'avais déjà traité la question dans les *Comptes rendus* (12 juillet 1886, p. 113-117). Ayant depuis lors mesuré de nouveau quelques raies de

Toujours, en ce qui concerne Z_α et Z_β, je n'admets pas qu'on puisse établir une comparaison entre l'ancienne yttria et l'ancien didyme. Le praséodyme et le néodyme sont parties constitutives dans le didyme ; avant leur séparation, ces corps ne s'étaient pas trouvés plus abondamment ailleurs que dans le didyme, lequel n'existe pas sans eux. Mais, après avoir été dépouillée de Z_α et de Z_β, l'yttria existe avec son spectre électrique caractéristique et ses propriétés basiques : elle n'en est que plus pure.

Je pense donc que « l'yttria » a jusqu'à présent conservé tous ses droits à ce nom ; si on la scindait réellement un jour, on n'en retirerait ni Z_α, ni Z_β, comme principes essentiels. L'yttria doit être encore définie : la terre dont le métal donne le spectre électrique bien connu et possède un poids atomique voisin de 89 (pour Yt^2O^3).

2° *Remarques sur les spectres de renversement.*

Je ne puis lire sans quelque étonnement ce que M. Crookes a écrit sur ce sujet (1), et tout en remerciant ici mon savant ami de

Z_α et de Z_β, en ayant soin de viser exactement *les mêmes parties* des bandes, ou raies, j'ai trouvé :

Bande citron dans l'ancienne yttria sulfatée. *Milieu apparent*. $\lambda = 573.12$
Bande citron dans le sulfate d'yttria pure additionnée de traces de Z_α-Z_β. *Milieu apparent* .... $\lambda = 573.11$
Bande citron dans l'ancienne yttria mêlée avec beaucoup de sulfate de chaux. *Milieu de la partie la plus lumineuse de la bande*.......... $\lambda = 572.77$
Bande citron avec Z_α-Z_β mêlées à un grand excès de sulfate de chaux. *Milieu de la partie la plus lumineuse de la bande*. $\lambda = 572.76$
Bande citron dans l'ancienne yttria mêlée avec beaucoup de sulfate de chaux. *Milieu apparent de l'ensemble de la bande*. $\lambda = 569.98$
Bande citron avec Z_α-Z_β mêlées à un grand excès de sulfate de chaux. *Milieu apparent de l'ensemble de la bande*.......... $\lambda = 570.00$
Première bande verte dans l'ancienne yttria sulfatée. *Milieu du maximum d'intensité*.......... $\lambda = 549.06$
Première bande verte dans le sulfate d'yttria pure additionné de traces de Z_α-Z_β. *Milieu du maximum d'intensité*.......... $\lambda = 549.06$
Seconde bande verte dans l'ancienne yttria. *Milieu apparent*.. $\lambda = 540.64$
Seconde bande verte dans le sulfate d'yttria pure additionné de traces de Z_α-Z_β. *Milieu apparent* .... $\lambda = 540.64$

(1) In the hands of so skilful an experimentalist as my accomplished friend this method may give trustworthy indications, but the test is really beyond the range of practical analysis, owing to the difficulty of eliciting the phenomena. Unless the strength of the spark, the concentration and acidity of the solution and the dispersive and magnifying power of the spectroscope bear a certain proportion to each other, the observer is likely to fail in seing

la trop bonne opinion qu'il veut bien avoir de mon habileté expérimentale, je ne puis m'empêcher de penser qu'il n'a pas pris tout à fait autant de peine, pour essayer d'appliquer la méthode de renversement, qu'on pourrait peut-être se l'imaginer d'après ses propres paroles (1); car je tiens moi-même en trop grande estime son talent opératoire pour admettre qu'il ait pu éprouver un tel insuccès dans une tentative sérieuse faite pour obtenir, par cette méthode et avec n'importe quel spectroscope (2), les jolis spectres que j'ai eu l'honneur de lui montrer à Paris (dès juin 1885), en même temps qu'à d'autres savants, parmi lesquels je citerai M. Demarçay (3), dont l'autorité en matière spectrale est bien connue.

Les spectres de renversement sont indiscernables avec les

a spectrum even in solutions of earths which contain considerable quantities of Z_α and terbia. (*Nature*, 4 avril 1889, p. 542.) Ce que je traduis ainsi : « Entre les mains d'un aussi habile expérimentateur que mon savant ami, cette méthode peut donner des indications auxquelles il est possible de se fier, mais la réaction est réellement hors de la portée de l'analyse pratique, à cause de la difficulté de produire les phénomènes. A moins que la force de l'étincelle, la concentration et l'acidité de la solution et les pouvoirs dispersif et grossissant du spectroscope conservent vis-à-vis l'un de l'autre une certaine proportion, l'observateur ne réussira probablement pas à voir de spectre, même dans des solutions de terres qui contiennent des quantités considérables de Z_α et de terbine ». (La terbine étant ici supposée identique avec Z_β).

(1) I have had not only the advantage of personal instruction in Paris from M. de Boisbaudran himself in the best methods of getting these reversion spectra, but I secured some of the identical earths which give these spectra most distinctly. Yet with all these advantages I have experimented for hours together without being able to see more than a feeble glimmer of the bands described by Mr. de Boisbaudran. (*Journal of the Chem. Soc.*, May 1889, p. 280.) Ce que je traduis ainsi : « Je n'ai pas seulement eu l'avantage d'un enseignement personnel à Paris, de la part de M. de Boisbaudran lui-même, sur les meilleures méthodes d'obtention de ces spectres de renversement, mais je me suis procuré quelques-unes des terres mêmes qui donnent ces spectres le plus distinctement. Cependant, avec tous ces avantages, j'ai travaillé pendant des heures de suite sans parvenir à voir autre chose qu'une faible représentation des bandes décrites par M. de Boisbaudran. »

(2) Une fois que la lumière a été produite, pourquoi tout spectroscope ne l'analyserait-il pas? et par quelle raison l'observation de bandes assez larges exigerait-elle l'emploi de pouvoirs dispersifs et grossissants spéciaux? En réalité, on réussit avec des étincelles d'intensités très différentes. Pourvu que les solutions soient notablement acides, les degrés d'acidité et de dilution peuvent beaucoup varier. L'addition à une liqueur de plusieurs fois son volume d'acide étendu n'empêche pas la production des spectres de renversement dès que la matière active existe en quantité un peu importante.

(3) Depuis quelque temps déjà, M. Demarçay se servait de mon procédé de renversement que je lui avais communiqué avant sa publication.

faibles traces de Z_α, ou de Z_β, qui suffisent amplement quand les expériences sont faites sur des corps solides, mais ils sont déjà beaux lorsqu'une terre contient quelques centièmes de Z_α, ou de Z_β, et ils deviennent très beaux si la proportion s'élève à quelques dixièmes.

M. Crookes trouve que la sensibilité relative des procédés de renversement et au vide est d'environ 1 : 100. Il me semble qu'une telle comparaison ne saurait être établie d'une façon générale, parce que les deux méthodes doivent s'appliquer dans des cas différents, chacune d'elles pouvant alors devenir supérieure à l'autre. Avec une très petite proportion de matière active, le système des tubes au vide donne des résultats magnifiques. Avec beaucoup de matière active, l'essai au vide produit peu ou point d'effet, tandis que la méthode de renversement donne de bons spectres.

Les spectres de renversement offrent, pour l'étude chimique courante, l'avantage d'être presque rigoureusement constants, tandis que, dans le cas des corps solides, la fluorescence varie considérablement avec la nature de la masse principale.

La sensibilité extraordinaire de la fluorescence des corps solides est souvent d'un grand secours pour le chercheur, mais elle peut quelquefois jeter des doutes sur la valeur des conclusions qu'on tire des faits observés. Je suis convaincu que M. Crookes aurait été amené à des opinions fort différentes si ce chimiste distingué ne s'était pas borné à l'emploi d'une méthode qui, constituant une très délicate réaction quand il s'agit de faibles traces de matières actives, mais devenant moins sensible avec de plus grandes quantités des mêmes matières actives, tend à faire attribuer aux masses principales des qualités qui dépendent en réalité des traces de matières étrangères contenues dans ces masses.

3° *Remarques sur la question du gadolinium.*

J'ai montré (*Comptes rendus*, 28 janvier 1889, p. 165) qu'on ne pouvait concilier avec les faits observés l'opinion émise par M. Crookes au sujet du gadolinium de M. de Marignac. Maintenant, j'ai le regret de voir que M. Crookes m'accuse d'avoir inexactement représenté ses vues en disant qu'il considérait la gadoline comme étant un mélange d'environ 61 parties d'yttria et 39 parties de samarine (1).

(1) In a memoir presented to the *Academy of Sciences on January 28th* of the present year, my distinguished colleague shows he completely misappre-

Je ne crois pas qu'il soit possible de comprendre autrement que je ne l'ai fait les phrases suivantes écrites par M. Crookes : « J'ai décrit et figuré le spectre phosphorescent d'une terre obtenue dans le fractionnement de l'yttria et qui était identique, chimiquement et spectroscopiquement, avec une terre découverte par M. de Marignac et provisoirement appelée par lui Y_α. Je reproduis ici ces spectres, avec le spectre de l'yttria ajouté pour la comparaison. Omettant des détails de minime importance, on voit que le spectre de Y_α est identique avec celui du mélange de yttrium 61, samarium 39, avec une importante exception, — la raie citron de G_δ du premier spectre est absente dans le dernier. Si je pouvais par quelque moyen chasser G_δ du mélange de yttrium et samarium, le résidu serait Y_α. » *Proc. of the Royal Soc.*, 17 février 1887, p. 118 (1).

« Si maintenant il était possible d'enlever à ce mélange (61 yttria, 39 samarine) le corps producteur de la bande citron, il me resterait Y_α ; j'aurais, en fait, recomposé Y_α à partir de ses éléments » (*Genesis of the Elements*, p. 13) (2).

Ainsi, M. Crookes dit clairement que : 61 yttria, plus 39 samarine, moins le corps producteur de la bande citron (ma Z_α), est de la gadoline.

Mais le corps producteur de la bande citron, ne donnant pas le spectre électrique de l'yttria (ainsi que je l'ai déjà dit), ce dernier spectre devrait être extrêmement brillant dans la gadoline soi-di-

hends my position, and he so far misinterprets me as to make me say that the gadolinia or Y_α of de Marignac is a mixture of 61 parts of yttria and 39 parts of samaria! (*Journal of the Chem. Soc.*, May 1889, p. 274.) Ce que je traduis ainsi : « Dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences, le 28 janvier de la présente année, mon collègue distingué montre qu'il a complètement méconnu ma position, et il m'interprète si mal qu'il me fait dire que la gadoline, ou Y_α, de de Marignac, est un mélange de 61 parties d'yttria et de 39 parties de samarine! »

(1) I described and figured the phosphorescent spectrum of an earth obtained in the fractionation of yttria which was identical, chemically and spectroscopically, with an earth discovered by Mr. de Marignac, and provisionally called by him Y_α. I repeat here these spectra, with the spectrum of yttrium added for comparison. Omitting minor details, it is seen that the Y_α spectrum is identical with that of the mixture yttrium 61, samarium 39, with one important exception — the citron line of G_δ in the former spectrum is absent in the latter. Could I by any means remove G_δ from the mixture of yttrium and samarium the residue would be Y_α.

(2) If now it were possible to remove the citron band-forming body from this mixture (61 yttria, 39 samarine), I should leave Y_α behind; I should, in fact, have recomposed Y_α from its elements.

sant recomposée. Toutefois, la gadoline de M. de Marignac ne fournit pas pratiquement le spectre électrique de l'yttrium, mais elle donne un autre spectre électrique spécial qu'on n'obtient ni avec la samarine pure, ni avec l'ancienne yttria, à moins que celle-ci ne soit d'une remarquable impureté.

Il est à noter que, sur le présent sujet, M. Crookes a avancé, quant à la complexitée supposée de la gadoline, deux opinions incompatibles.

(A). « Dès le 9 juin 1886, j'ai dit (*Proc. Roy. Soc.*, **40**, 502) que Y_α est composé des corps suivants producteurs de bandes : — λ (541-549), (564), (597), (609), (619), avec un peu de samarium. Appelant le samarium une impureté, on voit ainsi que le gadolinium est composé d'au moins quatre corps simples » (1) (*Journal de la Soc. chim.* de Londres. Mai 1889, p. 275).

« Y_α consiste, par conséquent, en samarine avec les bandes bleu-verdâtre de l'yttria et quelques-unes des autres bandes de l'yttria en plus » (2) (*Address to the British Association.* Birmingham. « *Nature* , 2 septembre 1886 , p. 430. Et *Genesis of the Elements*, p. 13) ».

Ainsi, d'un côté, nous voyons que Y_α consiste en samarine avec quelques autres corps en plus ; la samarine étant par conséquent ici partie constitutive de Y_α; et, de l'autre côté, Y_α est réprésenté comme un composé d'au moins quatre corps qui donnent plusieurs des bandes fluorescentes de l'ancienne yttria, tandis que la samarine étant supposée une impureté, ne saurait, par conséquent, être considérée comme partie constitutive de Y_α.

En réalité, les deux opinions seraient également erronées.

En présence de l'abondance des théories de M. Crookes, et comme ce savant publie parfois dans des journaux scientifiques que tout le monde n'est réellement pas obligé de lire, j'ai dû faire quelques recherches pour tâcher au moins de citer les dernières opinions émises ; je me félicite d'y avoir réussi. Mais M. Crookes, perdant sans doute les dates de vue, m'oppose maintenant son ancienne opinion, publiée le 9 *juin* 1886 (voir ci-dessus la citation A), tandis que j'avais cité sa plus récente opinion du 2 *septembre* 1886 :

(1) So far back as June 9th 1886, I put it on record (*Proc. Roy. Soc.*, **40**, 502) that Y_α is composed of the following band-forming bodies : — λ [541-549], [564], [597], [609], [619], together with a little samarium. Calling samarium an impurity, it is thus seen that gadolinium is composed of at least four simple bodies.

(2) Y_α consists therefore of samaria with the greenish-blue of yttria and some of the other yttria bands added to it.

British association, et sa plus récente encore de la *Genesis of the Eléments* (voir ma note des *Comptes-rendus*, 28 janvier 1889, p. 165).

L'erreur commise par M. Crookes au sujet de la gadoline provient évidemment de ce que ce savant a examiné les spectres fluorescents d'yttria impure, contenant Z_α et Z_β, et de gadoline encore souillée de Z_β, comme l'est celle de M. de Marignac. Les bandes caractéristiques des impuretés communes à la gadoline et à l'yttria ont été attribuées aux masses principales. De même, la gadoline de M. de Marignac contient de la samarine et donne la fluorescence du samarium. Ces apparences trompeuses auraient été efficacement corrigées par une étude des spectres électriques de l'yttria, de la samarine et de la gadoline. Je m'étonne que M. Crookes n'ait pas traité ce point capital dans ses publications.

Aussi, je n'arrive réellement pas à comprendre pourquoi mon savant collègue a attaché une si considérable importance (1) au fait que de la gadoline incomplètement purifiée (reçue de M. de Marignac) montrait la plupart des bandes fluorescentes de la samarine et de l'ancienne yttria, et j'en suis d'autant plus surpris qu'il avait lui-même publié de très intéressantes observations sur la grande sensibilité des réactions fluorescentes de la samarine et de l'ancienne yttria.

4° *Remarques sur les fluorescences produites dans l'alumine.*

En ce qui concerne la fluorescence rouge qu'on obtient après forte calcination de l'alumine chromifère, je pourrais seulement répéter ce que j'ai déjà dit. Je suis convaincu que des causes d'erreur ont dû s'introduire dans les expériences qui conduisent M. Crookes à conclure que le chrome n'est pas nécessaire à la production de la fluorescence rouge de l'alumine.

Les beaux spectres que j'ai observés avec de l'alumine addition-

(1) I now will introduce to you a substance which has been to me what the celebrated Rosetta stone was to the interpreters of Egyptian inscriptions. I received it from Mr. de Marignac..., etc. (*Genesis of the Elements*, p. 12.) Ce que je traduis ainsi : « Je vais maintenant vous présenter une substance qui a été pour moi ce que la célèbre pierre de Rosette fut pour les interprètes des inscriptions égyptiennes. Je l'ai reçue de M. de Marignac..., etc. »

I may aptly call the Y_α spectrum my Rosetta stone. It threw a flood of light in all the obscurities and contradictions I had found so plentiful..., etc. (*Nature*, 2 septembre 1886, p. 430.) Ce que je traduis ainsi : « Je puis, à juste titre, appeler le spectre de Y_α ma pierre de Rosette. Il jeta un flot de lumière sur toutes les obscurités et les contradictions que j'avais rencontrées si nombreuses... etc. »

née de traces de diverses matières actives et fortement calcinée, ressemblent beaucoup au spectre de l'alumine chromifère, en ce sens qu'on ne les obtient que dans le cas où un peu de matière active a préalablement été ajoutée à l'alumine. Le spectre fluorescent, *à raies*, vu par M. Crookes avec de l'alumine supposée pure, doit, à mon avis, avoir eu pour cause la présence accidentelle de quelques matières actives dans l'alumine. En fait, l'alumine vraiment pure ne m'a jamais donné de raies par fluorescence.

Mon ami distingué n'admet pas la réalité des relations que j'ai signalées entre les bandes de l'alumine modérément calcinée et contenant certaines matières actives et les groupes de raies qui se montrent après forte calcination du même mélange.

La correspondance des bandes et des groupes de raies est cependant très frappante dès que les comparaisons sont établies : 1° entre les spectres obtenus avec l'alumine et diverses matières actives; 2° entre les spectres obtenus avec une seule et même matière active dans l'alumine et dans la galline. On voit ainsi que la samarine, Z_α, Z_β, etc., n'agissent pas en renforçant simplement certaines des raies de l'alumine comme l'admet M. Crookes; je le répète, je n'ai jamais observé de telles raies de l'alumine quand celle-ci était bien exempte de matières actives.

Un argument, présenté par M. Crookes contre l'existence d'analogies entre les bandes de l'alumine samarifère modérément calcinée et les raies du même mélange fortement calciné, est que mes bandes sont dues à ce que le sulfate de samarium résiste à la chaleur rouge (1).

(1) The explanation of Mr. de Boisbaudran's result is simple. Both samarium sulphate and aluminium sulphate resist a red heat without their sulphuric acid being driven off. Aluminium sulphate does not phosphoresce, samarium sulphate does, therefore the mixture gives the samarium spectrum. But if the mixed sulphates are heated to the highest blow-pipe temperature both are decomposed and there is left a mixture of samaria and alumina. Now, samaria by itself gives no phosphorescence spectrum, but alumina gives the new line spectrum I have described. (*Journal of the Chem. Soc.*, may 1889, p. 282.) Ce que je traduis ainsi : « L'explication du résultat obtenu par M. de Boisbaudran est simple. Le sulfate de samarium et le sulfate d'aluminium résistent l'un et l'autre à une chaleur rouge sans que leur acide sulfurique soit chassé. Le sulfate d'aluminium ne phosphoresce pas, le sulfate de samarium phosphoresce, c'est pourquoi le mélange donne le spectre du samarium Mais si les sulfates mélangés sont chauffés à la plus haute température du chalumeau, les deux sont décomposés et il reste un mélange de samarine et d'alumine. Maintenant, la samarine, par elle-même, ne donne aucun spectre de phosphorescence, mais l'alumine donne le spectre à raies que j'ai décrit. »

La température du rouge, appliquée au mélange des sulfates d'alumine et de samarine, semble déjà *a priori* devoir être suffisante pour chasser l'acide sulfurique du sulfate d'alumine et même du sulfate de samarine, si l'on considère que l'alumine agit sur ce dernier sel pour former un aluminate avec sa samarine. Mais les expériences suivantes répondent directement à l'objection de M. Crookes.

Du chlorure d'aluminium distillé fut dissous dans l'eau et précipité par un léger excès d'acétate d'argent ; la liqueur filtrée fut additionnée d'un peu d'acétate de samarine et traitée par un excès d'ammoniaque ; le dépôt fut lavé. Cette matière donna, après une calcination modérée, les mêmes bandes et la même raie nébuleuse orangée, avec la même longueur d'onde que la matière provenant de la calcination modérée des sulfates.

Une expérience analogue, faite avec de l'azotate de galline et de l'acétate de samarine, conduisit à des résultats semblables : les bandes, la raie nébuleuse orangée et sa longueur d'onde, furent identiques avec celles obtenues après calcination modérée des sulfates de samarine et de galline.

Je prendrai la liberté de rappeler ici au public scientifique que la découverte des spectres fluorescents, à raies, qui se produisent au sein de l'alumine fortement calcinée, n'a pas été due au simple hasard, mais s'est présentée comme une conséquence naturelle de mes recherches sur l'alumine et la galline chromifères ; je l'ai publiée dans les comptes rendus le 1er août 1887. Le premier mémoire de M. Crookes sur le sujet a paru dans le numéro du 12 août 1887 des *Chemical News* ; je dois ajouter que mon savant collègue y reconnaît publier ses propres résultats à cause de ma récente note des Comptes rendus.

5° *Remarques sur la question des plis cachetés.*

Je ne passerai point sous silence un sujet qui intéresse beaucoup tous les hommes de science et surtout mes compatriotes, puisque M. Crookes les met particulièrement en cause.

Mon éminent collègue blâme avec la dernière énergie (1) la coutume des plis cachetés dont, dit-il, l'usage est fréquent sur le continent et « plus spécialement en France ». Je considère comme un devoir de saisir cette occasion pour protester hautement contre une aussi sévère critique.

(1) *Journal de la Soc. chim. de Londres*, mai 1889, p. 253.

J'estime que l'usage des plis cachetés est la seule garantie sérieuse sur laquelle un homme de science puisse compter pour éviter deux grands maux : soit le pillage prématuré de son travail inachevé ; soit la hâte forcée de publier des recherches qui auraient considérablement gagné à être paisiblement poursuivies.

Les hommes qui publient de nombreuses théories, ou hypothèses, plus ou moins vagues, parmi lesquelles on a le droit de supposer qu'ils pourront ensuite choisir afin de réclamer une partie des fruits dus aux longs et patients efforts faits par d'autres personnes, ces hommes, dis-je, sont un bien plus grand danger pour les véritables inventeurs que tous les abus pouvant résulter de l'usage des plis cachetés.

Imaginons, ainsi que le fait M. Crookes, qu'un homme soit assez déshonnête pour mettre sous plis cachetés plusieurs solutions d'une question dans le but de faire connaître plus tard la solution particulière qui tombera d'accord avec les résultats effectivement obtenus par une autre personne. L'homme déshonnête pourra, il est vrai, obtenir injustement ainsi et au moyen de sa fraude, quelque crédit personnel, mais il n'aura pas empêché le véritable inventeur de recueillir les avantages honorifiques de son travail, car il sera patent que ce travail n'aura pas été inspiré par le contenu du pli cacheté.

De plus, et ceci est très important au point de vue de l'avancement de la science, l'homme déshonnête n'aura pas détourné l'autre d'entreprendre son travail.

Mais qu'un homme déshonnête, ou simplement superficiel, publie d'avance ses solutions ou hypothèses hasardées, il aura, sans effectuer aucun travail réel, pris comme une sorte de *brevet* général sur toute une vaste question, et il arrivera de deux choses l'une : ou bien il empêchera l'expérimentateur consciencieux de commencer ses utiles recherches, ou bien il lui ravira le meilleur de sa propriété scientifique, parce que chacun supposera que la recherche heureuse avait été tout simplement inspirée et dirigée par la connaissance des solutions ou hypothèses hasardées qui avaient reçu publicité.

Donc, les plis cachetés sont peut-être encore une meilleure garantie de liberté et de propriété pour ceux qui ignorent leur contenu que pour ceux qui les déposent ; aussi, je reste persuadé que beaucoup de savants éminents, autant qu'honorables, continueront d'en faire usage.

N° 5. — Préparation du chlorure de capryle à l'aide de l'alcool caprylique saturé d'acide chlorhydrique et chauffé, en vase clos, avec une forte dose d'acide chlorhydrique très concentré; par **M. H. MALBOT.**

J'ai préparé le chlorure de capryle à l'aide d'un procédé très commode et très expéditif, qui m'avait déjà donné les meilleurs résultats pour la préparation des chlorures d'éthyle, de propyle, d'allyle, de butyle et d'amyle, et qui consiste à chauffer, en vase clos, l'alcool saturé d'acide chlorhydrique, avec une forte dose d'acide chlorhydrique très concentré (1).

Dans ces conditions, l'éthérification est très rapide et à très peu près intégrale.

En outre, on évite la formation des produits secondaires, produits peu connus jusqu'ici, et parmi lesquels j'ai signalé les éthers $(C^nH^{2n})^m.HCl$, dont la formation succède à celle de l'éther principal $C^nH^{2n}.HCl$. Ces nouveaux éthers constituent les chlorhydrates des carbures $(C^nH^{2n})^m$, polymères du carbure C^nH^{2n} isologue de celui de l'alcool primitif $C^nH^{2n+1}.OH$.

Jusqu'à présent, on avait recouru, de préférence, à l'emploi du perchlorure de phosphore pour préparer le chlorure de capryle.

Cependant M. Bouis, dans son important mémoire sur l'alcool caprylique (*Annales*, 3e série, t. **44**, p. 128), avait déjà fait des remarques très importantes, relativement à l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool caprylique.

« L'alcool caprylique, disait M. Bouis, absorbe rapidement l'acide chlorhydrique avec élévation de température et augmentation de volume. Il n'y a là qu'une véritable dissolution, puisqu'en chauffant, l'acide chlorhydrique part, et il reste la première matière non modifiée. On peut recommencer l'opération plusieurs fois et arriver à un résultat identique... »

Il résultait de cette remarque que l'alcool caprylique présente une résistance à l'éthérification directe beaucoup plus considérable que l'alcool amylique, puisque Guthrie préparait le chlorure d'amyle en distillant plusieurs fois l'alcool amylique en présence d'un courant d'acide chlorhydrique.

M. Bouis continuait ainsi : « Il n'en est plus de même si, après avoir saturé l'alcool par l'acide, ou bien après l'avoir mélangé avec une dissolution concentrée du même acide, on le porte à 120 ou 130°, dans un tube scellé. La réaction a lieu alors... »

(1) *Comptes rendus*, 8 avril 1889; *Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **1**, p. 603; t. **2**, p. 136, 1889.

M. Bouis concluait enfin (et c'est cette conclusion qui semblait devoir condamner à jamais l'emploi direct de l'acide chlorhydrique pour la préparation du chlorure de capryle) :

« Ce mode de préparation ne donne jamais l'éther pur; il contient beaucoup d'alcool, et il faudrait probablement recommencer plusieurs fois le traitement par l'acide chlorhydrique. »

L'expérience que j'ai exécutée a eu précisément pour objet d'arriver d'un seul coup au résultat que M. Bouis présumait devoir être obtenu en plusieurs fois. Elle a pleinement réussi.

Pour les raisons que j'ai déjà exposées dans mes précédentes communications, j'ai fait en sorte que le volume du système à éthérifier fût minimum, en saturant d'abord l'alcool caprylique d'acide chlorhydrique, et ajoutant une dose voulue d'acide chlorhydrique très concentré.

Le volume initial de l'alcool caprylique était de 500 centimètres cubes; il est devenu, par la saturation, 565 centimètres cubes, soit une augmentation de 13 0/0. Au titrage, $1^{cc} = 0^{gr},22$ d'acide sulfurique normal.

Chaque centimètre cube d'alcool a donc reçu la valeur de $0^{gr},248$ d'acide sulfurique. Il lui en faudrait $0^{gr},308$. Il manque donc $0^{gr},06$, soit le quart de la quantité déjà introduite.

Pour augmenter le rendement, il est nécessaire d'en mettre davantage. C'est pourquoi j'ai ajouté à l'alcool saturé son demi-volume d'acide chlorhydrique titrant : $1^{cc} = 0^{gr},7$ d'acide sulfurique.

L'opération se fait alors rapidement, dans de grands matras scellés, à 120-130°. Il faut éviter de la prolonger, afin de réduire au minimum les produits d'altération.

Dans mon expérience, la couche aqueuse était de 355 centimètres cubes. Elle était très acide et titrait : $1^{cc} = 0^{gr},55$ d'acide sulfurique. La couche éthérée était de 515 centimètres cubes. Agitée avec de l'acide chlorhydrique très fort, elle conserva exactement son volume (1). A la distillation, il passa 435 centimètres cubes de 165-175° ; puis la température s'éleva rapidement jusqu'à 195° et au delà.

Cette élévation du point d'ébullition et le dégagement connexe

(1) L'acide chlorhydrique très concentré est d'un usage très commode pour entraîner, par lavage, l'alcool amylique ou l'alcool butylique qui peuvent être dissous dans les chlorures correspondants; mais il n'en est pas de même quand on veut laver le chlorure de capryle, parce que, en agitant volumes égaux d'alcool caprylique et d'acide chlorhydrique fort, c'est l'acide chlorhydrique qui est entraîné, pour une partie, dans l'alcool caprylique.

de vapeurs d'acide chlorhydrique sont dus non pas à la décomposition du chlorure de capryle par le fait de sa distillation, mais bien à la présence des produits secondaires qui l'accompagnent, et qui sont beaucoup moins stables. C'est là une observation essentielle.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Sur un appareil permettant d'évaporer dans de très petits vases en chauffant la surface du liquide; W. HEMPEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2479). — L'auteur a décrit antérieurement (*Ibid.*, t. **21**, p. 900; *Bull.*, t. **50**, p. 80) une étuve formée d'un bec Siemens à flamme renversée brûlant sous une cloche et chauffant par rayonnement l'intérieur d'une capsule placée au-dessous. L'appareil suivant permet de réaliser en petit les mêmes dispositions.

On prend un brûleur d'Argand réduit à son bec (en stéatite ou même en porcelaine) et on le dispose dans une position renversée au-dessus d'un support sur lequel repose le creuset ou capsule dans lequel on veut évaporer. Au besoin, un manchon de verre (vase à précipiter défoncé), soulevé de quelques millimètres au-dessus du support, entoure le creuset et le bas du bec, et constitue les parois de l'étuve. De plus, on introduit verticalement par le vide central du bec un tube de porcelaine raccordé à son extrémité supérieure avec un tube de verre; cette cheminée peut se fixer à telle hauteur qu'on veut. Pour faire marcher l'appareil, on lève d'abord la cheminée au-dessus du bec et on allume celui-ci en ne laissant qu'une faible flamme; les gaz de la combustion se rendent bientôt par le vide central dans la cheminée. Aussitôt qu'ils ont pris ce chemin, on baisse progressivement la cheminée et on augmente la flamme. On arrive ainsi à la marche normale de l'appareil qui est la suivante : la flamme annulaire descend d'abord le long de la surface extérieure en porcelaine du bas de la cheminée, puis se réfléchit pour s'engouffrer dans celle-ci, en chauffant au passage, par rayonnement, la substance à évaporer. Voir les détails et la figure dans la note originale. L. B.

Sur le fait de l'oxygène rendu actif par l'hydrogène; F. HOPPE-SEYLER (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2215). — Article de polémique en réponse à un récent mémoire de M. M. Traube (*Ibid.*, p. 1496; *Bull.*, 3e série, t. 2, p. 608). Voir l'original.

L. B.

Relations entre la composition et le spectre d'absorption des substances organiques; M. ALTHAUSSE et G. KRÜSS (*D. ch. G.* t. 22, p. 2065). — Les auteurs ont montré dans des mémoires précédents (*Ibid.*, t. 16, p. 2051, et t. 18, p. 1426; *Zeit. phys. Ch.*, t. 2, p. 312), que, presque sans exception, l'introduction des groupes carbonés (CH^3, OCH^3, CO^2H, etc.), dans une substance organique colorée, amène un déplacement de toutes les bandes d'absorption vers le rouge, tandis que l'introduction des groupes azotés (AzO^2, AzH^2, etc.) repousse au contraire les bandes d'absorption vers le violet. Ils confirment aujourd'hui le fait de l'influence des groupes carbonés par des exemples tirés de la série des thionines préparées par M. A. Bernthsen.

La seconde partie de la note est consacrée à l'influence exercée sur le spectre par une *addition d'hydrogène*. Les essais ont porté sur des combinaisons de chlorure de diazobenzine ou du diazobenzine-sulfonate de sodium avec l'α-naphtol ou l'α-naphtylamine et les tétrahydrures de ces derniers composés. L'influence de l'addition des 4 atomes d'hydrogène est manifeste; elle repousse les bandes d'absorption vers le violet.

Ces lois peuvent trouver leur application dans la fabrication des matières colorantes.

L. B.

Méthode pour apprécier l'affinité des bases ou des acides organiques; E. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2101). — Pour apprécier l'énergie relative des bases, l'auteur prend des quantités égales d'une solution d'un indicateur coloré, de concentration constante, leur ajoute des poids chimiquement équivalents des chlorhydrates des bases à comparer, et juge par des observations spectrophotométriques des modifications apportées à la teinte du réactif. L'indicateur choisi était la diméthylamido-azobenzine, qui se dissout dans 25 parties d'alcool en donnant une solution jaune, laissant passer les rayons verts; l'addition de très peu d'acide chlorhydrique suffit pour colorer fortement la liqueur en rouge et faire apparaître une large bande d'absorption dans le vert.

L'auteur trouve ainsi que l'aniline est une base plus énergique que la β-naphtylamine, celle-ci plus énergique que son isomère α.

Pour apprécier l'énergie relative des acides, on peut employer de même la phtaléine du phénol. Si à des poids équivalents de phénol et d'oxybenzoates de sodium, on ajoute des quantités égales d'une même solution de phtaléine, et qu'on verse goutte à goutte une lessive de soude très étendue, on voit qu'avec le salicylate, les premières gouttes de soude colorent fortement en rouge, tandis qu'avec le phénol la coloration n'apparaît qu'après addition d'une certaine quantité de soude. Avec le métoxybenzoate, la coloration se produit plus tardivement que pour le phénol, et avec le paroxybenzoate, plus tardivement encore.

Il y a donc influence manifeste des isoméries de position sur l'énergie des bases ou des acides. L'auteur poursuit ces recherches. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur la réaction de l'hyposulfite de sodium vis-à-vis des acides et des sels; G. VORTMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2307). — L'auteur répond à un récent travail de M. Vaubel (*Ibid.*, p. 1686; *Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 613) et conteste certains des résultats obtenus par ce dernier. M. Vaubel avait trouvé que les acides, en agissant sur l'hyposulfite de sodium, donnent naissance à de l'acide sulfurique et à de l'acide sulfhydrique comme produit principal; l'acide sulfureux ne serait que le produit d'une réaction secondaire.

Mais le procédé opératoire suivi par M. Vaubel comporte certaines causes d'erreurs que l'auteur a cherché à éviter. Voici les résultats auxquels il est arrivé.

Action de l'acide chlorhydrique. — A chaud, avec l'acide étendu, on a principalement la réaction classiquo :

$$Na^2S^2O^3 + 2HCl = SO^2 + S + H^2O + 2NaCl.$$

Si les liqueurs sont très étendues, il se dégage aussi au début un peu d'acide sulfhydrique. Jamais il ne se forme la moindre trace d'acide sulfurique. En outre, une notable proportion (jusqu'à 20 0/0) de l'hyposulfite passe à l'état d'acide tétrathionique, et il se fait aussi des traces d'acide pentathionique. La présence de sels étrangers, comme l'iodure de potassium, augmente la proportion de

soufre déposé et occasionne la production d'acide sulfurique en petite quantité.

Action du chlorure d'aluminium. — Ce sel, en solution neutre, agit à la façon de l'acide chlorhydrique; il se dégage d'abord un peu d'acide sulfhydrique, puis de l'acide sulfureux. On voit se déposer un mélange de soufre et d'alumine gélatineuse, en même temps qu'il se fait une certaine quantité (4 0/0) d'acide tétrathionique.

Action du sulfate de cuivre. — A été précédemment décrite par l'auteur (*Mon. f. Ch.*, 1888); il y a lieu de remarquer que l'acide sulfurique mis en liberté est proportionnel à la quantité de cuivre existant en solution; de là la possibilité de ramener un dosage de cuivre à un essai acidimétrique.

Action des sels de mercure. — Le métal est précipité à l'état de sulfate; il se fait beaucoup d'acide sulfurique, peu d'acide tétrathionique, pas du tout d'acide pentathionique.

Action des acides arsénieux et arsénique. — Avec l'acide arsénieux, tout l'arsenic se précipite à l'état de sulfure arsénique, tandis que le reste du soufre passe à l'état d'acides tétrathionique et sulfureux :

$$As^2O^3 + 9H^2S^2O^3 = As^2S^3 + 3H^2S^4O^6 + 3SO^2 + 6H^2O.$$

Il se fait aussi des traces d'acide pentathionique et quelquefois d'acide sulfurique.

Avec l'acide arsénique, réaction analogue, sauf que l'acide pentathionique remplace l'acide tétrathionique.

Action du trichlorure d'antimoine. — Tout à fait semblable à celle de l'acide arsénieux.

Action des chlorures d'étain. — A chaud, si l'on emploie une solution faiblement acide de chlorure stanneux, on obtient un précipité blanc-jaunâtre, formé d'un mélange d'hydrate et de sulfure stanniques; la liqueur renferme des acides sulfurique et pentathionique. Si le chlorure stanneux est fortement chargé d'acide chlorhydrique, il se dépose du soufre et du sulfure stannique.

Avec le chlorure stannique, réaction tout à fait semblable.

En résumé, l'auteur admet que le dédoublement primordial de l'acide hyposulfureux est le suivant :

$$H^2S^2O^3 = H^2S + SO^2 + O.$$

S'il n'y a pas dans la liqueur de métaux précipitables par l'acide sulfhydrique, ce dernier corps réagit sur une portion de l'acide sulfureux pour donner du soufre (et des acides thioniques). Au

contraire, s'il y a des sels de métaux précipitables par H^2S, il se dépose des sulfures métalliques, en même temps que l'oxygène naissant s'unit à l'acide sulfureux pour engendrer de l'acide sulfurique (et à l'acide hyposulfureux en excès pour donner des acides thioniques). L. B.

Réclamation au sujet d'une note de M. G. Vortmann sur la réaction de l'hyposulfite de sodium vis-à-vis des acides et des sels; W. VAUBEL (*D. ch. G.*, t. **24**, p. 2703). — Les résultats obtenus par M. Vortmann (voir la note précédente) ne sont pas si éloignés de ceux de l'auteur (*Ibid.*, p. 1686) que celui-là veut bien le dire. L'auteur poursuit du reste ses recherches sur ce sujet. Il critique aussi la production d'oxygène admise dans l'équation fondamentale de M. Vortmann. L. B.

Cristaux d'hyposulfite de baryum; H. BÄCKSTRÖM (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 98). — Ce sel, vu sa faible solubilité, n'a jamais été obtenu en cristaux déterminables. Ceux dont il s'agit se sont engendrés accidentellement dans les circonstances suivantes : Un flacon imparfaitement bouché renfermait une solution de sulfure de baryum. Au bout de plusieurs années, par suite d'oxydation lente, il s'était déposé des cristaux d'hyposulfite de baryum longs de plusieurs centimètres; il s'était fait aussi du soufre, et la liqueur ne renfermait plus que de l'eau de baryte, laquelle avait attaqué le verre et engendré les cristaux bien connus de bisilicate de baryum $BaSiO^3 + 5$ ou $7H^2O$.

Les cristaux remis à l'auteur par M. R. Mauzelius offraient la composition $BaS^2O^3 + H^2O$. Ce sont des prismes orthorhombiques : $a : b : c = 0{,}7304 : 1 : 0{,}7248$. Faces g^1, h^1, e^1, $b^{1/2}$, e^2 ; et diverses faces de la zone h^1, g^1. Clivage h^1 parfait, p assez bon.

L. B.

Recherches sur le cobalt et le nickel (note préliminaire) ; **G. KRÜSS et F. W. SCHMIDT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2026). — Les auteurs ont déjà annoncé (*Ibid.*, p. 11 ; *Bull.* 3e série, t. **1**er, p. 359) qu'ils ont réussi à extraire du nickel un nouveau métal. Ils ajoutent dans la présente note qu'ils ont pu dédoubler le nickel (regardé comme chimiquement pur) en deux éléments dont l'un a un poids atomique très voisin de 58,6, tandis que le poids atomique de l'autre dépasse 61. Pour faire un dédoublement, les auteurs se servaient de la méthode des précipitations

fractionnées à l'état d'arsénite basique ammoniacal. Ils poursuivent ces recherches ainsi qu'une étude parallèle relative au cobalt.

L. B.

Recherches sur le chrome ; E. JÄGER et G. KRÜSS (*D. ch. G.* t. **22**, p. 2028-2052). Le présent mémoire, publié à la suite de la mort prématurée de l'un des auteurs, M. Jäger, renferme diverses observations sur des composés du chrome et sur le métal lui-même, faites à l'occasion d'un travail d'ensemble sur la détermination du poids atomique du chrome.

I. CHROMATES D'AMMONIUM. — *Chromate neutre.* — Les auteurs disent d'abord qu'ils n'ont pu réussir à préparer le chromate basique décrit par M. Pohl (*Wien Akad. Ber.*, t. **6**, p. 592) ayant pour formule $5(AzH^4)^2O.4CrO^3$, et mesuré par M. Schabus (*Bestimmung der Krystallgest.* 1855, p. 110). Ce corps était d'après sa forme, distinct du chromate neutre.

Le chromate neutre d'ammonium est assez difficile à préparer à l'état de pureté parfaite, car il perd très aisément de l'ammoniaque, même à froid, en se transformant partiellement en bichromate ; on ne peut le préparer qu'en présence d'un excès d'ammoniaque. Les auteurs ont réussi à l'obtenir parfaitement pur en procédant comme il suit.

A de l'anhydride chromique pur, on a ajouté de l'ammoniaque concentrée de densité 0,9, jusqu'à redissolution du chromate formé et on a abandonné la liqueur dans un mélange réfrigérant. Il s'est déposé, au bout de quelque temps, de belles aiguilles jaune d'or, qui essorées et rapidement séchées à froid dans le vide, ont donné à l'analyse la composition $(AzH^4)^2CrO^4$ exactement. Ces cristaux peuvent atteindre facilement 5 à 10 centimètres de longueur. Leur densité est 1,886. Le sel s'altère assez rapidement à l'air ou dans le vide, même à froid, en perdant de l'ammoniaque et prenant une nuance orangée. Aussi ne convient-il pas pour la détermination du poids atomique du chrome.

M. W. Muthmann a mesuré les cristaux de chromate d'ammonium et trouvé que ce sont des prismes clinorhombiques dans lesquels $a : b : c = 1{,}9603 : 1 : 2{,}4452$; $\beta = 64°47'$. On remarque constamment un allongement suivant l'axe de symétrie, avec les faces h^1, p, a^1, m, et parfois h^2 et b^2.

M. Wyrouboff, d'autre part, a décrit (*Bull. soc. min.*, t. **9**, p. 174) le chromate d'ammonium comme orthorhombique et isomorphe avec le sulfate de sodium anhydre. En se servant de la méthode de préparation de M. Wyrouboff, les auteurs n'ont réussi

à obtenir que des cristaux clinorhombiques ; il y a là, sans doute, un cas de dimorphisme.

Bichromate. — Ce sel est extrêmement stable et convient aux déterminations du poids atomique ; on y reviendra dans un mémoire spécial.

Trichromate. — Ce sel s'obtient d'après M. Siewert (*Zeit. f. d. gesammt. Naturwiss*, t. **19**, p. 22), lorsqu'on traite le bichromate d'ammonium par l'acide azotique. Les auteurs en suivant la marche indiquée, employant un acide azotique de densité 1,39, et évaporant, ont obtenu un beau sel rouge foncé, en petits cristaux nets, qui, essoré et séché à 100°, a donné à l'analyse la composition $(AzH^4)^2O.3CrO^3$; il renfermait encore une trace d'acide nitrique.

Les auteurs ont réussi à obtenir le trichromate d'ammonium, parfaitement pur, en évitant l'intervention de l'acide nitrique. Ils dissolvent à chaud du bichromate d'ammonium dans une solution concentrée d'acide chromique, évaporent et laissent cristalliser. Le sel, essoré et séché à 100°, répond parfaitement à la formule théorique. Il peut s'obtenir ainsi en cristaux très brillants, d'un rouge foncé, long de plusieurs centimètres ; leurs faces offrent sensiblement les angles donnés par M. Wyrouboff pour des cristaux préparés par l'acide nitrique. Leur densité est 2,329 à 2,342. Le trichromate d'ammonium commence à brunir vers 160-170°, et à 190°, se décompose tout à coup avec une vive explosion, en donnant une certaine quantité de vapeurs nitreuses et un résidu d'oxyde chromique. On ne peut faire recristalliser dans l'eau le trichromate d'ammonium, parce que ce liquide le dédouble, même à froid, en bichromate et acide chromique libre. Le sel n'est pas déliquescent ; un long séjour à l'air humide le ternit superficiellement.

Tétrachromate. — Ce sel a été décrit comme nitrotrichromate d'ammonium par M. Darmstädter (*D. ch. G.*, t. **4**, p. 117 ; *Bull.* t. **15**, p. 188) ; M. Wyrouboff a fait voir (*Bull.*, t. **25**, p. 162 ; *Bull. soc. min.*, t. **4**, p. 24) qu'on est en présence du tétrachromate d'ammonium, souillé d'un peu d'acide azotique (2 0/0). Les auteurs n'ont réussi à obtenir que du trichromate, en suivant les indications de MM. Darmstädter et Wyrouboff ; mais ils ont pu préparer du tétrachomate pur en dissolvant à chaud du trichromate dans l'acide azotique de densité 1,39 et laissant lentement refroidir. Il se dépose des croûtes cristallines brun-rouge, formées de prismes indistincts. Le sel, essoré et séché à 100°, s'est montré exempt d'acide azotique et a fourni à l'analyse des chiffres qui s'accordent bien avec la formule $(AzH^4)^2O.4CrO^3$. Densité, 2,343. Le sel ne peut être obtenu par recristallisation en cristaux dis-

tincts; il est dissocié par l'eau, et déliquescent. Il noircit à 160°, fond à 170° et se décompose brusquement, mais sans explosion, à 175°, en laissant un résidu d'oxyde chromique, mêlé d'acide chromique et dégageant des vapeurs nitreuses.

Les auteurs n'ont pas réussi à isoler de chromates plus acides que le tétrachromate d'ammonium.

II. Chromates de potassium. — Ces sels ne se prêtent pas à la détermination du poids atomique du chrome, à cause de la difficulté de séparer les dernières traces de potasse d'avec l'oxyde chromique. Voici quelques observations sur les polychromates de potassium.

Trichromate. — Les procédés donnés par les chimistes qui se sont occupés de ce sel fournissent des produits de composition un peu variable et souillés souvent d'acide azotique. On arrive à un produit parfaitement pur, en procédant comme il suit : on dissout à chaud du bichromate de potassium dans de l'acide azotique de densité 1,19, et on laisse lentement refroidir. Il se dépose d'abord des cristaux de nitre ; lorsque ce premier dépôt est terminé, on décante et on obtient, par un refroidissement subséquent, une belle cristallisation de trichromate de potassium en prismes rouges. Essoré et séché à 100°, le sel s'est montré bien exempt d'acide azotique et répondait exactement à la formule $K^2O.3CrO^3$.

On peut encore obtenir le trichromate par le procédé suivant : on dissout à chaud du bichromate dans une solution aqueuse concentrée d'acide chromique et on laisse refroidir.

Quel que soit le procédé adopté, le trichromate de potassium cristallise en prismes clinorhombiques, avec les angles mesurés par Naumann. Sa densité est 2,648 à 2,667. Il n'est pas déliquescent. On ne peut l'obtenir recristallisé dans l'eau pure, parce que celle-ci le dédouble en bichromate et acide chromique. Il noircit à 220°, et fond à 250°.

Tétrachromate. — La méthode la plus simple est celle de M. Wyrouboff : on dissout à chaud le bichromate dans l'acide azotique concentré, de densité 1,41, et on laisse refroidir. Les cristaux qui se déposent, essorés et séchés, offrent la composition $K^2O.4CrO^3$. Ce sont des croûtes brun-rouge, constituées par un agrégat de petites lamelles, sans doute rhombiques ($mm = 102°$ environ). Densité 2,649. Le sel est stable à l'air et non déliquescent ; il est décomposé par l'eau. Il fond, en noircissant, vers 215°.

On peut encore obtenir ce sel en dissolvant du trichromate dans une solution très concentrée d'acide chromique.

On ne réussit pas à préparer des chromates potassiques plus acides que le tétrachromate.

III. Sels doubles formés par l'union des chromates avec le chlorure mercurique. — Quelques sels de cette nature, remarquables par leur beauté, ont été décrits. On en fait ici une nouvelle étude et on ajoute quelques nouveaux termes à la série.

Sel $(AzH^4)^2Cr^2O^7.HgCl^2$. — Décrit d'abord par Darby (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 85, p. 207), qui en méconnaît la composition; étudié par Richmond et Abel, qui lui attribuent la formule ci-dessus, mais avec une molécule d'eau. Les auteurs obtiennent aisément ce sel en dissolvant dans l'eau poids égaux (ce qui fait à peu près molécules égales) des deux sels générateurs, et évaporent jusqu'à cristallisation. Par refroidissement, on obtient de très beaux prismes rouges, qui, séchés à 100°, ont donné à l'analyse des nombres conformes à la formule indiquée. Si dans la préparation, on met un excès de l'un ou l'autre sel générateur, on obtient toujours le même sel double; si c'est le chlorure mercurique qui est en excès, ce dernier se dépose d'abord à cause de sa moindre solubilité. La densité du sel double est 3,109. On ne peut le faire recristalliser dans l'eau pure, qui le décompose en ses éléments.

Sel $3(AzH^4)^2Cr^2O^7H.HgCl^2$. — Obtenu d'abord par Richmond et Abel des eaux-mères du sel précédent; son existence avait été contestée. D'après les auteurs, on l'obtint aisément en mélangeant des solutions renfermant parties égales de chromate neutre d'ammonium et de chlorure mercurique; on recueille le précipité sur un filtre, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, en ajoutant seulement de celui-ci un très léger excès par rapport à ce qui est nécessaire pour dissoudre le précipité. On évapore la solution jusqu'à cristallisation, et on obtient par refroidissement de belles aiguilles orangées, de densité 2,158.

Sel $4(AzH^4)^2Cr^2O^7.HgCl^2$. — Se prépare comme le précédent, avec cette différence qu'on double la dose d'acide chlorhydrique; beaux cristaux orangés. On peut encore obtenir le même sel en partant du sel $(AzH^4)^2.Cr^2O^7.3HgCl^2$ qu'on dissout au sein d'une solution de chromate d'ammonium dans l'acide chlorhydrique fumant.

Sel $(AzH^4)^2Cr^2O^7.3HgCl^2$. — S'obtient de même en mélangeant 2 parties de chromate d'ammonium avec 3 parties de chlorure mercurique, en solution, dissolvant le précipité dans une quantité d'acide chlorhydrique double de celle qui suffit strictement à dissoudre le précipité, concentrant la solution à cristallisation et laissant refroidir. Belles aiguilles orangées.

Sel $(AzH^4)^2Cr^2O^7.4HgCl^2$. — Se retire par évaporation des eaux-mères du sel précédent; longues aiguilles orangées.

Sel $K^2Cr^2O^7.HgCl^2$. — A probablement été obtenu par Darby pour la première fois. Suivant les auteurs, se prépare à l'état de pureté lorsqu'on abandonne à l'évaporation dans le vide à froid, une solution renfermant molécules égales des deux sels générateurs. Il ne convient pas d'évaporer au bain-marie, parce que le sel double se décomposerait partiellement. Beaux cristaux orangés, de densité 3,531.

Il existe encore le sel $K^2CrO^4.HgCl^2$ récemment décrit; il forme de minces lamelles rhombiques, ayant pour densité 3,748.

Chlorure de mercurammonium et chromate mercurique

$$2AzH^2HgCl, HgCrO^4.$$

Ce sel constitue le précipité jaune clair qui prend naissance lorsqu'on mélange des solutions de chromate d'ammonium et de chlorure mercurique ; il provient d'une réaction secondaire : le chromate se dédouble en bichromate et ammoniaque libre, qui réagit sur le sublimé en fournissant du chloramidure mercurique, lequel s'unit au chromate mercurique engendré simultanément.

On aurait, par exemple :

$$3(AzH^4)^2CrO^4 + 3HgCl^2 = 2(AzH^2HgCl), HgCrO^4 + (AzH^4)^2Cr^2O^7 + 2AzH^4Cl + 2HCl + H^2O.$$

Il convient de mélanger des solutions renfermant parties égales de chromate d'ammonium et de chlorure mercurique. Le précipité a été, pour l'analyse, essoré et séché dans le vide, mais non lavé, car l'eau le décompose, surtout à chaud, comme il sera dit plus bas. Il se dissout aisément dans les acides chlorhydrique ou azotique.

Chromates mercuriques basiques. — On a décrit ceux qui résultent de l'union de 1 molécule d'anhydride chromique, avec 2-3-3,5 et 4 molécules d'oxyde mercurique; voici deux nouvelles combinaisons.

Le sel $5HgO.CrO^3$ s'obtient lorsqu'on lave à l'eau chaude le précipité décrit plus haut $2AzH^2HgCl.HgCrO^4$, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. On a la réaction :

$$5(2AzH^2HgCl, HgCrO^4) + 11H^2O = 3(5HgO, CrO^3) + (AzH^4)^2Cr^2O^7 + 8AzH^4Cl + 2HCl.$$

Poudre d'une belle nuance orangée, soluble aisément dans l'acide chlorhydrique, peu soluble à chaud dans l'acide nitrique.

Si l'on fait bouillir pendant deux jours le sel précédent avec de l'eau distillée qu'on renouvelle de temps en temps, celui-ci perd encore un peu d'acide chromique, devient jaune clair et se change en sel $6HgO.CrO^3$.

IV. CHROMATES D'ARGENT. — Le bichromate d'argent ne convient pas pour la détermination du poids atomique du chrome, parce qu'il renferme toujours un peu de chromate neutre. Du reste, l'eau le décompose en acide chromique et chromate neutre.

Aussi un bon moyen d'obtenir ce dernier à l'état de pureté consiste à épuiser le bichromate d'argent par l'action de l'eau bouillante. Il reste une poudre cristalline vert foncé répondant à la formule Ag^2CrO^4, soluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans les acides sulfurique ou azotique.

Chromate d'argent ammoniacal $Ag^2CrO^4.4AzH^3$. — Longues aiguilles jaunes, qu'on obtient d'une solution ammoniacale de chromate d'argent. Ce corps a été étudié par Mitscherlich (*Pogg. Ann.*, 1828, t. **12**, p. 137-141); dans la description cristallographique donnée par ce savant, il s'est glissé quelques fautes d'impression. Voici, d'après l'auteur et M. Muthmann, ce qu'il convient de dire au sujet du chromate d'argent ammoniacal. Prisme quadratique : $a : c = 1 : 0,54717$. Faces : m, h^1, p, $b^{1/2}$; avec prédominance, tantôt de h^1, p, tantôt de m, $b^{1/2}$.

V. CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CHROME MÉTALLIQUE. — Après des essais peu satisfaisants de préparation du chrome pur, par diverses méthodes, les auteurs ont réussi au moyen du procédé Wöhler (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **111**, p. 230); réduction du chlorure chromique par le zinc pur. Ils ont obtenu ainsi du chrome pur, en beaux rhomboèdres, d'un blanc d'étain, solubles dans les acides mais inattaquables, même à chaud, par l'acide nitrique concentré. Au moyen d'un calorimètre de glace de Bunsen, perfectionné, on en a pris la chaleur spécifique, et on a trouvé les valeurs 0,11955-0,12369 ; en moyenne 0,12162, ce qui fournit pour le chrome une chaleur atomique normale 6,36. L. B.

Sur des sulfocyanates ferriques doubles ; G. KRÜSS et **H. MORAHT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2061). — Les auteurs ont été conduits (*Ibid.*, p. 2054), par l'étude du spectre d'absorption des solutions de sulfocyanate ferrique, à admettre l'existence de sulfocyanates alcalino-ferriques. Le présent mémoire est consacré à la description des sels potassiques préparés directement à l'état de pureté. La méthode de préparation suivie consistait à partir du sulfocyanate ferrique pur, obtenu en saturant une solution d'acide sulfocyanique avec de l'hydrate ferrique fraîchement précipité et parfaitement lavé. La liqueur filtrée était additionnée d'une quantité connue de sulfocyanate de potassium

et soumise à l'évaporation dans le vide sec. On a préparé ainsi deux sels doubles.

Sel $Fe(CAzS)^3.9KCAzS.4H^2O$ (on écrit le chlorure ferrique $FeCl^3$). — On est parti d'un mélange de 1 molécule de sulfocyanate ferrique avec 9 molécules de sel potassique. Il se fait par l'évaporation à froid une croûte cristalline rouge foncé, qui, après avoir été essorée, a été redissoute dans l'eau et soumise de nouveau à l'évaporation dans le vide sec. Les cristaux, essorés et séchés encore à froid, ont donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule indiquée plus haut.

Le sel forme des prismes d'apparence rhombique, longs de 5 à 10 millimètres, ayant les reflets mordorés du permanganate de potassium cristallisé. Ils sont assez déliquescents; leur solution dans l'eau distillée est très stable, mais l'addition de sels étrangers occasionne une lente décomposition. Le sel est insoluble dans l'éther anhydre; en présence de l'éther aqueux, il se décompose: la liqueur se sépare en deux couches, la couche aqueuse se chargeant de sulfocyanate potassique, tandis que l'éther surnageant rassemble le sulfocyanate ferrique.

Sel $Fe(CAzS)^3.3KCAzS$. — Ce sel se prépare comme le précédent, avec cette différence qu'on prend seulement 3 molécules de sulfocyanate potassique pour 1 de sel ferrique. L'évaporation dans le vide sec amène la formation de petites lamelles hexagonales extraordinairement déliquescentes. On n'a pu peser le sel pour l'analyse, mais on a dû se borner à constater qu'il renferme 3 atomes de potassium pour 1 de fer. Ce sel est d'un rouge moins foncé que le précédent, tirant plutôt sur l'orange; les faces sont dénuées de reflet mordoré.

Les auteurs décriront ultérieurement d'autres sulfocyanates ferriques doubles. L. B.

Recherches sur le titane (III); **T. KŒNIG** et **O. von der PFORDTEN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2070). — Les auteurs rappellent d'abord que dans leurs mémoires antérieurs (*Ibid*, t. **21**, p. 1708, et t. **22**, p. 1485; *Bull.*, t. **50**, p. 278, et 3e série, t. **2**, p. 609), ils ont décrit des expériences tendant à prouver que le fer titané de la nature est un titanate ferreux et non un mélange isomorphe d'oxyde ferrique et d'un sesquioxyde de titane. Ce dernier corps n'a été préparé à l'état cristallin que par MM. Friedel et Guérin (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. **9**, p. 24); les auteurs n'ont pu répéter avec succès cette expérience. Dans le présent mémoire, ils étudient l'action de certains réducteurs sur l'acide titanique.

Réduction de l'anhydride titanique par le sodium. — On dispose dans un canon de fusil ouvert aux deux bouts, deux nacelles de fer renfermant, l'une du sodium, l'autre de l'anhydride titanique. Les deux nacelles étant placées côte à côte, on fait passer dans le tube un courant d'hydrogène pur et sec, et lorsque tout l'air est chassé, on élève graduellement la température jusqu'au rouge. Celle-ci étant maintenue pendant deux heures, on laisse refroidir lentement, et lorsque le refroidissement est complet, on retire la nacelle qui renfermait l'anhydride titanique. On y trouve une matière noirâtre, assez pyrophorique, qu'on lave aussitôt à l'alcool absolu jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines, et qu'on sèche dans le vide. On a ainsi une poudre gris-noirâtre, qui perd de 3 à 5 0/0 d'eau lorsqu'on la chauffe à 200°, et perd de 2 à 5 0/0 lorsqu'on la chauffe au rouge à l'air libre. La substance est insoluble dans les acides étendus; elle se dissout presqu'entièrement dans l'acide sulfurique concentré, avec une coloration brune. La solution étendue se colore en brun par le sulfocyanate de potassium, ce qui indique la présence du protoxyde de titane TiO. Si l'on fait le lavage à l'eau, au lieu d'alcool, on obtient un produit semblable, mais plus hydraté (11 0/0 d'eau).

On recueille encore un produit semblable, si au lieu de partir de TiO^2, on réduit de même par le sodium la trichlorhydrine titanique $TiCl^3OH$; il se fait, en outre, du chlorure de sodium qu'on enlève par lavage à l'eau.

Au lieu de laver le produit de la réaction de la vapeur du sodium sur TiO^2, si l'on transporte la nacelle qui le renferme dans un autre canon de fusil et qu'on calcine de nouveau dans un courant d'hydrogène pour chasser toute trace de sodium libre, on recueille un produit qui, calciné à l'air, gagne 1, 2 à 3,25 0/0 de son poids, et qui renferme 1-9 atomes de titane pour 1 de sodium. Cette matière est partiellement soluble dans les acides étendus en donnant une liqueur violette; le résidu est noir. La partie soluble dans les acides renfermait environ 3 atomes de sodium pour 1 de titane. Quant au résidu noir, il gagnait à la calcination environ 3 0/0 de son poids.

Les faits précédents peuvent s'expliquer de la manière suivante : le résidu insoluble dans les acides étendus est constitué par un mélange d'anhydride titanique ayant échappé à la réaction et de protoxyde de titane TiO. Quant à la portion soluble dans les acides étendus, c'est un *titanite de sodium* normal, $Ti(ONa)^3$ ou $Ti^2(ONa)^6 = 3Na^2O.Ti^2O^3$, comparable aux aluminates. Par des lavages à l'eau ou même à l'alcool, ce corps se dédouble, abandonne

son alcali et laisse un résidu très oxydable de sesquioxyde de titane hydraté $Ti(OH)^3$.

Les auteurs ont ensuite étudié la réduction du fer titané par les vapeurs de sodium, dans les mêmes circonstances que précédemment. Le résultat de l'opération ressemble beaucoup à celui de l'expérience qu'on vient de décrire; cependant, le produit est soluble sans résidu dans les acides étendus. En réalité, il s'est fait un mélange de fer métallique, et d'un titanite ferroso-sodique $NaFeTiO^3$, ou $2FeO.Na^2O.Ti^2O^3$. Il ne paraît pas s'engendrer de TiO.

Réduction par voie humide. — Les auteurs s'occupent ensuite de l'action du zinc et de l'acide sulfurique sur des solutions d'acide titanique; cette action avait déjà été étudiée par MM. Pisani (C. R., t. **59**, p. 301) et Rammelsberg (*Jahresber*, 1874, t. **280**).

Les opérations ont porté sur des solutions de trichlorhydrine titanique $TiCl^3OH$, d'acide titanique dans les acides chlorhydrique ou sulfurique, et de fluotitanate de potassium. Pendant la réduction, qui se faisait à l'abri de l'air, on refroidissait le vase afin d'éviter tout dépôt d'acide titanique qui serait devenu irréductible. La réduction terminée, on ajoutait d'un coup un excès de permanganate de potassium, en quantité connue, et, à l'aide d'une solution titrée de sel ferreux, on évaluait l'excès de permanganate.

En prenant ces précautions, on a trouvé constamment que l'action de l'hydrogène naissant ramène l'acide titanique en solution à l'état de sesquioxyde Ti^2O^3. Il ne se fait pas de degrés intermédiaires d'oxydation tels que Ti^3O^5 ou Ti^7O^{12}.

En terminant, les auteurs indiquent une réaction du sulfure titanique; ce corps, calciné dans un courant d'anhydride carbonique bien sec, s'oxyde suivant l'équation

$$TiS^2 + 2CO^2 = TiO^2 + 2CO + 2S.$$

Il ne se fait pas de sulfure de carbone. L. B.

Recherches sur les vanadates; C. RADAU (*Lieb. An., Ch.*, t. **251**, p. 114 à 157). — L'auteur s'est proposé d'étudier les vanadates normaux et acides du *manganèse*, *nickel*, *cobalt*, *zinc*, *cadmium* et *cuivre* obtenus à l'aide des divers vanadates de potassium. Il est à remarquer que ces doubles décompositions donnent naissance, en général, à des sels doubles. L'auteur insiste d'abord sur la préparation des vanadates de potassium. Le *métavanadate* $VO^3K + H^2O$ s'obtient en fondant V^2O^5 avec son équivalent de CO^3K^2, reprenant par l'eau et abandonnant la solution à l'évaporation : petits cristaux sphéroïdaux blancs.

Pentavanadate $V^5O^{14}K^3 + 5H^2O$. — On dissout 20 grammes de métavanadate dans 100 centimètres cubes d'eau chaude et on ajoute peu à peu à la solution, chauffée au bain-marie, 22 à 23 centimètres cubes d'acide acétique à 30 0/0 qu'il est même bon d'étendre davantage. Le pentavanadate se dépose par l'évaporation, après concentration de la solution, en petits cristaux rouges, très brillants. 100 parties d'eau à 17°,5 dissolvent $19^{gr},2$ de ce sel. Ses eaux-mères abandonnent souvent des cristaux différents renfermant $2V^5O^{14}K^3 + 9H^2O$. Ces cristaux sont les uns et les autres du type clinorhombique; pour les premiers (prismes ou tables) on a pour le rapport des axes 0,5902 : 1 : 0,6040 et l'angle $\beta = 62°20'$; pour les seconds (pyramides) 1,5931 : 1 : 3,0752 et $\beta = 78°10'$. (M. Norblad a obtenu par un procédé analogue des croûtes orangées de *tétravanadate* $V^4O^{11}K^2 + 4H^2O$ ou $7H^2O$. Pour obtenir ce sel, il faut, d'après l'auteur, au moins quatre fois la quantité théorique d'acide acétique.

Vanadates de manganèse. — On obtient le *métavanadate* $(VO^3)^2Mn + 4H^2O$ sous forme d'une poudre rouge-brun par l'addition de 20 grammes de sulfate de manganèse à 20 grammes de métavanadate de potassium, dissous chacun dans 250 centimètres cubes d'eau bouillante. Ce sont des aiguilles microscopiques un peu solubles dans l'eau bouillante. En opérant sur des solutions concentrées et froides, on obtient le *métavanadate manganoso-potassique* $(VO^3)^{15}Mn^7K^2 + 25H^2O$ sous la forme d'un précipité ocreux; ce sel est peut-être un mélange, car après avoir été redissous dans une grande quantité d'eau, il cristallise avec la composition $(VO^3)^{24}Mn^{11}K^2 + 8H^2O$. Les eaux-mères du métavanadate abandonnent de petits cristaux bruns de *tétravanadate double* $V^8O^{23}K^6 . 3V^8O^{23}Mn^3 + 27H^2O$.

Pentavanadate mangano-potassique $V^5O^{14}MnK + 8H^2O$. — On mélange les solutions bouillantes de 20 grammes de VO^3K et de 19 grammes de SO^4Mn dans 200 centimètres cubes d'eau, on ajoute 58 centimètres cubes d'acide acétique à 30 0/0 et l'on filtre. Après quelques jours le sel se dépose en tables rouges brillantes, du type asymétrique. En partant du pentavanadate tripotassique, l'auteur a obtenu de même le *sel double* $V^{14}O^{39}Mn^3K^2 + 21,5H^2O$.

Vanadates de nickel. — Le sulfate de nickel (19 gr.) donne à froid dans le métavanadate de potassium (20^{gr} dans 100^{cc} d'eau) un précipité cristallin jaune-vert, renfermant $(VO^3)^{12}Ni^5K^2 + 9H^2O$. En opérant à chaud avec des solutions quatre fois plus étendues on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, de petites aiguilles jaune-paille du polyvanadate double $V^{10}O^{29}Ni^3K^2 + 7H^2O$,

soit $(VO^3)^2Ni + V^4O^{11}K^2 + 17$ aq. A l'ébullition, 20 grammes de chaque sel étant dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, le précipité cristallin jaune-vert renferme $2V^5O^{14}NiK + 16,5$ aq. Le bivanadate de potassium fournit avec les sels de nickel $(V^{14}O^{39})^4Ni^8K^8 + 69$ aq.

Vanadates de cobalt. — Le sel $V^5O^{14}CoK + 8,5$ aq. est un précipité cristallin orangé, produit à froid par 20 grammes de VO^3K et 18 grammes de SO^4Co, dissous chacun dans 100 centimètres cubes d'eau. On obtient le même sel avec 8 aq. en employant le pentavanadate tripotassique (16^{gr} dans 400^{cc} d'eau) et le sulfate de cobalt (11^{gr} dans 150^{cc} d'eau). Ce sel est en tables microscopiques, du type asymétrique, isomorphes avec le sel correspondant de manganèse. A l'ébullition, en solutions étendues, le métavanadate potassique et le sulfate de cobalt donnent le polyvanadate $V^{14}O^{39}Co^3K^2 + 21H^2O$.

Vanadates de zinc. — En mélangeant les solutions de VO^3K ou de $V^5O^{14}K^3$ et de SO^4Zn, on obtient un précipité blanc, tandis que la liqueur filtrée fournit des cristaux rouge clair, brillants, du pentavanadate double $V^5O^{14}ZnK + 8H^2O$. Le précipité blanc, qui n'est pas homogène, fournit le même sel lorsqu'on le dissout dans l'acide acétique étendu. Ce sel est isomorphe avec celui de manganèse. L'auteur a aussi obtenu à l'ébullition le sel

$$(V^{14}O^{39})^5Zn^{12}K^{16} + 45H^2O.$$

Vanadates de cadmium. — L'auteur fait connaître les sels $V^6O^{17}CdK^2 + 9$ aq., petites aiguilles rouge-brun et

$$(V^{10}O^{28})^2Cd^3K^6 + 27Aq,$$

croûtes cristallines orangées; le premier à froid, à l'aide de $V^5O^{14}K^3$ en solution étendue ; le second par VO^3K à chaud avec addition d'acide acétique. A froid, on obtient à l'aide du métavanadate un précipité jaunâtre d'apparence homogène, renfermant $2K^2O.7CdO.5V^2O^5 + 2H^2O$.

Vanadates de cuivre. — L'auteur n'a pas obtenu le pyrovanadate $V^2O^7Cu^2 + 3H^2O$ décrit par M. Ditte. Le pentavanadate potassique donne avec le sulfate de cuivre, en solutions étendues et bouillantes, des cristaux asymétriques d'un jaune brun de polyvanadate $V^9O^{24}CuK + 17H^2O$. ED. W.

Sur l'acide vanadiotungstique; A. ROSENHEIM (*Lieb. An. Ch.*, t. **251**, p. 197 à 234). — Les sels de cet acide ont été découverts par M. Gibbs. Ce chimiste a assigné au vanadiotungstate d'ammonium la composition

$$5TuO^3.V^2O^5.4(AzH^4)^2O.2H^2O + 11Aq.$$

L'auteur, opérant dans les mêmes conditions : ébullition du tungstate $12TuO^3.5(AzH^4)^2O$ avec le métavanadate d'ammonium, a obtenu un sel offrant les mêmes caractères, mais pour lequel l'analyse a conduit aux rapports $14TuO^3.4V^2O^5.7(AzH^4)^2O + 16$ aq. Pour cette analyse, on a dosé d'abord l'ammoniaque, puis, par calcination d'une autre portion en présence d'azotate ammonique, pour éviter la réduction de V^2O^5, l'eau et l'ammoniaque ensemble. Pour le vanadium on l'a, après réduction par SO^2, dosé par MnO^4K, méthode qui a été directement expérimentée sur un mélange de 2 parties de $7TuO^3.3Na^2O$ et de 1 gramme de métavanadate d'ammonium et qui a été reconnue précise à condition d'opérer sur des solutions très étendues pour bien observer les changements de coloration. L'acide tungstique est donné par différence, après dosage du mélange de V^2O^5 et TuO^3 par calcination du précipité mercurique.

L'auteur a préparé les vanadiotungstates par ébullition des tungstates acides avec l'acide vanadique pur.

Vanadiotungstate de sodium $16TuO^3.4V^2O^5.8Na^2O.9H^2O + 48$ aq. — La solution orangée, résultant de l'ébullition du tungstate acide de sodium avec l'hydrate vanadique, fournit après filtration et concentration, des cristaux orangés volumineux, efflorescents, ayant la composition ci-dessus. Leur solution est neutre, donne avec les acides un précipité de TuO^3; avec les sels mercureux et ferreux des précipités amorphes; avec AzO^3Ag concentré un précipité cristallin rouge; rien avec les autres sels métalliques. Les cristaux, qui retiennent $9H^2O$ au delà de 150° environ, sont prismatiques ou tabulaires, du type asymétrique; rapport des axes $= 0{,}5184 : 1 : 1{,}0812$ (mesures de M. Fock).

Le *sel de potassium* $16TuO^3.4V^2O^5.8K^2O.9H^2O + 24$ aq. s'obtient comme le sel de sodium et ses cristaux, plus efflorescents, appartiennent aussi au type asymétrique; rapport des axes $= 0{,}6993 : 1 : 0{,}6696$.

Le *sel d'ammonium* $16TuO^3.4V^2O^5.8Am^2O.9H^2O + 4$ aq. cristaux semblables aux précédents. Comme dans les cas ci-dessus, les dernières eaux-mères déposent de petits cristaux grenats qui, faute de matière, n'ont pu être étudiés.

Vanadiotungstate de baryum $16TuO^3.4V^2O^5.8BaO.9H^2O + 44$ aq. — En raison de l'insolubilité du tungstate acide de baryum, la préparation du vanadiotungstate par ébullition avec l'acide vanadique ne donne qu'un faible rendement. Pour préparer ce sel on a ajouté à la préparation du sel de sodium une quantité équivalente de $BaCl^2$. La couleur de la solution devient ainsi beaucoup

plus pâle et par la concentration sur l'acide sulfurique on voit se déposer le sel ci-dessus en tables clinorhombiques orangées, puis de petits cristaux rouge-grenat comme dans les cas précédents; l'analyse de ces seconds cristaux a conduit aux rapports :

$$12TuO^3.4V^2O^5.4BaO + 41H^2O.$$

Le *sel d'argent* $16TuO^3.4V^2O^5.8Ag^2O.9H^2O$ (sans eau de cristallisation) est un précipité cristallin pourpre, un peu soluble dans l'eau froide, décomposable par l'eau chaude avec séparation d'acide tungstique. La solution filtrée abandonne alors sur l'acide sulfurique de petits cristaux brillants, d'un rouge cramoisi, du type asymétrique, ayant pour composition $6TuO^3.2V^2O^5.3Ag^2O.3H^2O$.

Acide vanadiotungstique. — La préparation de cet acide par le sel d'argent et HCl n'a pas donné de résultats satisfaisants. Pour l'obtenir par le sel de baryum, au lieu d'employer directement celui-ci, qui est toujours mélangé de cristaux rouge-grenat, on a fait bouillir avec de l'eau de l'acide tungstique et du vanadate de baryum purs, de manière à observer les rapports $1V^2O^5 : 4TuO^3$, puis on a ajouté une quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique pour précipiter toute la baryte. La solution filtrée, évaporée sur P^2O^5, abandonne une masse feuilletée, d'un violet foncé, peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau chaude, à réaction très acide et ayant pour composition $16TuO^3.4V^2O^5 + 41H^2O$. A 120° il reste $17H^2O$, qui doivent donc être considérés comme eau de constitution. L'acide libre offre donc, conformément à la composition des sels $16TuO^3.4V^2O^5.8MO.9H^2O + nAq$, les rapports $16TuO^3.4V^2O^5.17H^2O + 24$ aq, et des 17 molécules d'eau 8 sont de l'eau basique. Si l'on emploie une quantité d'acide sulfurique insuffisante pour toute la baryte, on obtient, après une longue ébullition, une solution rouge foncé d'où la cristallisation sépare d'abord des prismes orthorhombiques brillants d'un rouge-rubis, non efflorescents et peu solubles, qu'on doit envisager comme un mélange isomorphe $x(4TuO^3.BaO) + y(4V^2O^5.BaO)$. Les cristaux qui se déposent ensuite sont d'un orangé clair et ne se distinguent du sel de baryum décrit plus haut que par une plus petite quantité d'eau de cristallisation : 40 au lieu de 44. ED. W.

Recherches sur l'acide phosphotungstique C.-H. BRANDHORST et **C. KRAUT** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 373 à 380). — Les auteurs préparent comme suit le phosphotungstate acide de sodium décrit par M. Gibbs,

$$P^2O^5.24TuO^3.2Na^2O.27H^2O.$$

On dissout 1 kilogramme de tungstate de sodium $TuO^4Na^2 + 2H^2O$ avec 100 grammes de phosphate disodique cristallisé dans 4 litres d'eau chaude; on y ajoute peu à peu en remuant 750 grammes d'acide chlorhydrique fumant, qu'on a étendu de quatre fois son volume d'eau. On évapore à sec au bain-marie et on traite le résidu salin par $2^{lit},5$ d'un mélange à volumes égaux d'alcool et d'éther. Après vingt-quatre heures, on distille l'alcool éthéré; après avoir séparé la solution de NaCl, on décolore le résidu bleu par un peu d'acide azotique après l'avoir dissous dans un litre d'eau, puis on fait cristalliser la solution clarifiée par dépôt. On obtient ainsi des cristaux volumineux jaunes, à deux axes optiques, de 4,722 de densité; sa solution saturée à 20° a pour densité 2,0 et est en partie précipitée par NaCl. Ce sel est encore plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Voici la densité à 20° des solutions aqueuses de diverses concentrations :

à	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	64 %
D....	1,084	1,181	1,299	1,449	1,640	1,884	1,998

Pour obtenir l'acide libre, on dissout le sel dans la moitié de son poids d'eau, on y ajoute 1/10 de son poids de HCl concentré, on agite la solution avec de l'éther et on distille la couche inférieure, qui est la solution éthérée de l'acide. Celui-ci cristallise en octaèdres réguliers ayant pour composition $P^2O^5.24TuO^3.53H^2O$. La méthode analogue de M. Drechsel (*Bull.*, t. **48**, p. 256) pour obtenir cet acide donne un rendement plus faible. Cela tient à ce que, par l'évaporation de la solution en présence de NaCl, celui-ci est décomposé par l'acide phosphotungstique avec dégagement de HCl. L'éther agit sur le sel acide de sodium, dissous ou solide, en lui enlevant de l'acide phosphotungstique. Dans le deuxième cas, il reste une poudre grenue $P^2O^5.24TuO^3.3Na^2O.22H^2O$.

Si l'on fait cristalliser plusieurs fois le sel acide de sodium dans l'acide azotique, on finit par obtenir des cristaux orthorhombiques de l'acide libre, renfermant $(P^2O^5.24TuO^3)^2.93H^2O$.

Le sel acide de sodium dissout à froid le carbonate de baryum avec effervescence; la solution donne alors avec l'alcool un précipité qui cristallise dans l'eau froide en cristaux confus incolores, constituant le sel double $P^2O^5.24TuO^3.2BaO.Na^2O + 46H^2O$.

ED. W.

Sur le bromure double de potassium et de magnésium; W. FEIT [*Journ. f. prakt. Ch.* (2). t. **39**, p. 373]. — Le bromure double de magnésium et de potassium, analogue

comme composition à la carnallite, $KBr.MgBr^2 + 6H^2O$, se produit lorsqu'on abandonne pendant quelques jours du bromure de potassium finement pulvérisé avec une solution saturée à la température ordinaire de bromure de magnésium : le dépôt, essoré rapidement au bout de quatre à cinq jours, répond sensiblement à la formule ci-dessus. On peut encore le préparer en mélangeant une solution saturée à la température ordinaire de 12 parties de bromure de magnésium avec une solution saturée et bouillante de 1 partie de bromure de potassium : il se dépose, au bout de douze heures, un mélange de bromure de potassium et du bromure double. AD. F.

Carbonate neutre de zinc hydraté cristallisé ; A. BELAR (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 122). — Au cours d'un travail sur l'*aurichalcite* $CuCO^3 + 3Zn(OH)^2$, l'auteur essayant de reproduire cette espèce minérale, a vu s'engendrer un produit qui avait été entrevu par Delesse en 1846 (*Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. **18**, p. 480) ; en dissolvant de l'aurichalcite dans le carbonate d'ammonium et laissant s'évaporer, ce savant avait obtenu des houppes soyeuses qu'il pensait pouvoir être le minéral régénéré. En répétant ces expériences, l'auteur a reconnu que les cristaux ainsi produits ne renferment pas de cuivre, mais sont formés de carbonate de zinc pur. Il est à remarquer que la présence de cuivre dans les liqueurs, sans être absolument nécessaire à leur formation, la facilite cependant dans une proportion considérable. Pour obtenir de beaux échantillons du produit, il convient de dissoudre dans une solution de carbonate d'ammonium un mélange de carbonates de zinc et de cuivre précipités, et de laisser la solution pendant plusieurs mois dans un flacon mal bouché. Au bout de ce temps, on trouve des aiguilles ou lamelles atteignant jusqu'à 1 centimètre. Ce sont des cristaux orthorhombiques, $a : b : c = 0,8316 : 1 : 0,5994$, avec les faces g^1 prédominante, m, $b^{1/2}$, a^1, h^1, rarement p. Les cristaux possèdent un éclat vitreux, ils sont groupés en houppes. Ils sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium. Ils ne s'altèrent pas lorsqu'on les chauffe à 100°, mais commencent à s'effleurir à 200° ; à 260° ils décrépitent, se troublent et jaunissent en perdant leur eau. L'analyse montre qu'ils possèdent la composition $ZnCO^3 + H^2O$. L. B.

Action des alcalis sur les sels mercureux ; C. BARFOED [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 201-230]. — Voici les conclusions de ce long mémoire :

Les précipités produits par l'ammoniaque dans les sels mercureux, abandonnés à l'air dans des conditions où ils ne peuvent subir aucune décomposition, perdent peu à peu par évaporation la moitié environ du mercure qu'ils renferment; en même temps, leur couleur foncée disparaît.

Au moment même de leur formation, ces précipités renferment des quantités égales de mercure libre et de mercure combiné; avec le temps, une partie du mercure libre entre en combinaison.

Lorsque le mercure libre est évaporé, il reste des corps blancs ou de couleur claire, présentant la composition des combinaisons ammonio-mercuriques.

Les précipités foncés ne sont donc pas, comme on l'admet généralement, des combinaisons ammonio-mercureuses, mais bien des mélanges de mercure et de combinaisons ammonio-mercuriques, répondant aux formules suivantes :

Nitrate..............	$3Hg + 2(Hg.AzH^2.AzO^3)HgO$
Sulfate..............	$4Hg + (Hg.AzH^2)^2SO^4.2HgO$
Chlorure............	$Hg + Hg.AzH^2Cl$
Oxalate..............	$4Hg + (Hg.AzH^2)^2C^2O^4.2HgO$

Le précipité noir, obtenu par Kane en traitant le nitrate mercureux par une quantité d'ammoniaque insuffisante pour une précipitation complète; ne présente pas une composition définie : c'est aussi un mélange qui renferme du mercure libre.

La combinaison d'ammoniaque et de chlorure mercureux $Hg^2Cl^2 + 2AzH^3$, obtenue par Rose dans l'action du gaz ammoniac sur le calomel, est un mélange de mercure libre, de sel ammoniac et de chlorure ammonio-mercurique, ayant pour composition $Hg + AzH^4Cl + Hg.AzH^2.Cl$. AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Électrolyse de sels organiques de potassium en solution et de l'acétate de potassium fondu; LASSAR-COHN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 335 à 359). — Les expériences de l'auteur portent principalement sur des acides isomères et leurs dérivés halogénés. Elles ont été faites avec 4 à 8 couples platine-zinc, et la solution très concentrée du sel était placée dans un vase poreux et à l'extérieur de ce vase. Le pôle

positif, lame de platine de 1 centimètre carré, était soudé dans un tube terminé par un tube de dégagement pour recueillir les gaz dégagés ; c'est à ce pôle que se porte le reste acide $R.CO^2$ ou ses produits de dédoublement et d'oxydation.

Chloracétate et bromacétate de potassium. — Il n'y a d'abord aucun dégagement de gaz au pôle — l'hydrogène commençant par déplacer le chlore ou le brome ; au + d'abord dégagement de CO^2 pur, puis plus tard de CO^2 et d'oxygène, et mise en liberté de chlore ou de brome.

α-bromopropionate de potassium. — Au —, dégagement d'hydrogène faible au début. Au +, dégagement de CO^2, puis séparation de brome et d'une très petite quantité de gouttes huileuses, mélange de carbures bromés.

Dibromacétate de potassium. —Dès le début, dégagement assez abondant d'hydrogène au pôle —. Au +, dégagement de CO^2 et mise en liberté de brome ; pas de carbures bromés.

Bromosuccinate de potassium. — Le dégagement d'hydrogène au — ne commence qu'après substitution complète de H à Br. Au +, dégagement de CO^2 avec un peu de CO, puis, quand le liquide est devenu acide, CO^2 pur, mise en liberté de brome, enfin CO^2 mélangé d'oxygène. Il se forme un peu d'acide fumarique.

Dibromosuccinate de potassium. — D'abord hydrogénation au pôle —. Au +, dégagement de CO^2 pur, sans mise en liberté de brome. La liqueur, devenue très acide, ayant été agitée avec de l'éther, et celui-ci ayant été évaporé, on obtint de l'acide dibromosuccinique et une huile bromée, soluble dans l'eau et réduisant l'azotate d'argent. L'*isodibromosuccinate* offre cette différence que du brome est mis en liberté au pôle +.

Le *bromofumarate* est réduit au pôle — et donne CO^2 et du brome libre au +. Ce fait est à opposer à ce qui se passe pour le *bromomaléate* de potassium qui, d'après M. Kékulé, donne de l'oxyde de carbone pur et pas de brome libre (*Bull.*, t. 1, p. 249 ; 1864).

Acide isosuccinique. — Hydrogène au pôle —. Au +, CO^2 d'abord pur, puis mélangé d'oxygène.

Acide bromo-isosuccinique. — Il a été préparé en chauffant en tubes scellés une solution d'acide isosuccinique avec la quantité théorique de brome. Il cristallise dans l'éther en lamelles transparentes, fusibles avec effervescence à 130° ; son sel de baryum cristallise en aiguilles renfermant $C^4H^3BrO^4Ba + 2H^2O$. Par l'électrolyse de son sel de potassium, il y a d'abord hydrogénation au pôle — ; au pôle +, dégagement de CO^2 pur, puis séparation de brome.

L'*acide dibromo-isosuccinique* cristallise dans l'eau en cristaux isolés fusibles à 101° et perd CO^2 à une température plus élevée. Le sel de baryum cristallise en aiguilles avec $2H^2O$; le sel de potassium est en lamelles déliquescentes. Son électrolyse fournit le même résultat que le précédent.

Le benzoate et le phtalate de potassium se sont comportés suivant les indications de M. Bourgoin. Les trois oxybenzoates (*o*, *m* et *p*) se comportent de même; c'est-à-dire que les acides apparaissent libres au pôle positif.

Acétate de potassium fondu. — L'électrolyse de ce sel, maintenu fondu dans la vapeur de phénanthrène, a donné CO^2 pur au pôle +, tandis qu'au —, il s'est dégagé un mélange d'hydrogène et de *méthane* à volumes prosque égaux, et il s'est déposé du charbon sur l'électrode. ED. W.

Sur la γ-valéroximidolactone de M. Rischbieth; J. BREDT et W. BOEDDINGHOUS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 316 à 323). — On sait que les combinaisons isonitrosées résultant de l'action de l'hydroxylamine sur les acides γ-aldéhydocarboniques fournissent des imides d'acides par l'action de la chaleur. C'est ainsi que l'acide o.-phtalaldéhydique $C^6H^4<^{COH}_{CO^2H}$ donne l'acide isonitrosotoluique $C^6H^4<^{CH:AzOH}_{COOH}$, qui est converti en phtalimide $C^6H^4<^{CO}_{CO}>AzH$ par la chaleur (Racine). Or, d'après M. Rischbieth, l'acide isonitrosovalérique

$$CH^3.C(AzOH).CH^2.CH^2.CO^2H,$$

qui résulte de l'action de l'hydroxylamine sur l'acide lévulique, acide γ-acétonique et, par conséquent, voisin des acides γ-aldéhydiques, se transformerait en γ-valéroximidolactone

$$\begin{array}{l} CH^3.C.CH^2.CH^2.CO \\ \quad\ | \qquad\qquad\quad | \\ \quad Az\text{———}O \end{array},$$

tandis qu'on aurait dû s'attendre à la formation de *méthylsuccinimide* $\begin{array}{l} CH^2\text{-}CO \\ | \\ CH^2\text{-}CO \end{array}>AzCH^3$. En réalité, c'est bien ce composé qui prend naissance, ainsi que le montrent les propriétés physiques du corps obtenu par M. Rischbieth et comparées à celle de la méthylsuccinimide préparée à l'aide de l'acide méthylsuccinamique ; mêmes points de fusion et d'ébullition; même forme cristalline, tables linorhombiques offrant les mêmes constantes cristallographiques.

ED. W.

Sur l'acide diacétyldicarbonique ou cétipinique et sur le diacétyle; R. FITTIG, C. DAIMLER et H. KELLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 182 à 214). — Ce mémoire est le développement d'une note publiée par M. Fittig. Il comprend, en outre, l'étude de quelques dérivés du diacétyle. Le brome en solution sulfocarbonique agit, au bain-marie seulement, sur le diacétyle pour donner le *dibromodiacétyle* $C^4H^4Br^2O^2$, qui cristallise dans CS^2 en lamelles jaunâtres, fusibles à 116-117°. Il est probable, quoique non démontré, que les deux atomes de brome sont répartis symétriquement dans la molécule $BrH^2C-CO-CO-CH^2Br$.

Diacétyle-dicyanhydrine ou *nitrile diméthylparatartrique* $C^6H^8Az^2O^2$. — Le diacétyle fixe très facilement l'acide cyanhydrique en solution aqueuse, avec élévation de température. Le produit, qu'on enlève à sa solution par l'éther, cristallise dans ce dernier en cristaux dendritiques, très hygroscopiques et fusibles vers 110°, peu solubles dans la benzine, le chloroforme, le sulfure de carbone. Chauffé vers 100° avec de l'eau, il se dédouble de nouveau. Traité par HCl fumant, il est converti, après vingt-quatre heures, en *acide diméthylparatartrique* $\begin{matrix} CH^3.C(OH)-CO^2H \\ | \\ CH^3.C(OH)-CO^2H \end{matrix}$, cristallisant en cristaux incolores et brillants, renfermant une molécule H^2O et ayant tout à fait l'aspect de l'acide paratartrique. Déshydratés à 100°, les cristaux fondent à 178-179° avec un commencement de décomposition. Le *sel neutre de potassium*, très soluble, cristallise en aiguilles anhydres; le *sel acide* $C^6H^9KO^6$ est très peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool. Le *sel de calcium* $C^6H^8CaO^6 + 1,5H^2O$ est un précipité cristallin insoluble dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique. Le *sel de baryum* $C^6H^8BaO^6 + 2H^2O$ se sépare lentement, par double décomposition, en petites aiguilles qui se groupent sphéroïdalement, insolubles comme le sel de calcium. Le sel neutre de potassium précipite les sels de plomb, de zinc, d'argent, etc. ED: W.

Sur les acides acétoniques; J. SEISSL (*Lieb. Ann. ch.*, t. **249**, p. 272 à 303). — Les acides acétoniques homologues n'offrent pas toujours entre eux les analogies qu'on observe dans les autres séries homologues. Ainsi l'acide pyruvique bout sans décomposition à 165-170° et l'acide lévulique à 239°, tandis que l'acide acétylacétique intermédiaire peut à peine exister à l'état de liberté. Il y a également des différences dans l'action de PCl^5 : l'éther acétylacétique conduit ainsi aux acides β-chlorocrotoniques,

tandis que l'acide pyruvique est converti en acide α-dichloropropionique. L'auteur a soumis les acides pyruvique et lévulique à de nouvelles réactions et commence par un historique détaillé de ces deux acides.

Acide lévulique CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2H. — D'après l'action de PCl^5 sur l'acide pyruvique, on devait s'attendre que l'acide lévulique fournirait un acide dichlorovalérique (ou plutôt son chlorure). Mais il n'en est rien, et le produit de la réaction est l'*acide chlorolévulique* $C^5H^7ClO^3$, liquide jaune clair (après extraction par l'éther et évaporation de celui-ci), non distillable et se décomposant vers 160°. Il n'a pas été possible d'obtenir des sels de cet acide auquel les bases même faibles et leurs carbonates enlèvent du chlore. L'action du chlore libre sur l'acide lévulique fournit un produit liquide d'où se séparent à la longue des cristaux fusibles à 77° et offrant la composition d'un acide dichlorolévulique $C^5H^6Cl^2O^3$ (l'analyse a pourtant donné un peu trop peu de chlore). En traitant l'éther lévulique par le chlore, on a obtenu de l'acide chlorolévulique et un produit distillant entre 185 et 195° et dont la composition correspond à un mélange d'éthers lévuliques monochloré et bichloré.

Acide pyruvique.— Le chlore, à la lumière diffuse, agit beaucoup plus difficilement sur cet acide que sur l'acide lévulique, et l'auteur n'a pas pu obtenir une quantité notable d'un produit substitué. En traitant l'acide pyruvique par PCl^5 et action ultérieure de l'alcool, il se produit d'après Klimenko (*Bull.* t. **18**, p. 252) de l'éther dichloropropionique; l'auteur opérant de même, est arrivé à un produit représentant un mélange d'éthers monochloropyruvique et dichloropyruvique. L'éther pyruvique enfin lui a donné un produit offrant la composition d'un mélange d'*éthers trichloro-* et *tétrachloropropionique*. ED. W.

Sur quelques acides chlorocrotoniques ; Alex. KOLL (*Lieb. Ann. Ch.* t. **249**, p. 303 à 326).— *Acide α-méthyle-β-chlorotétracrylique* CH^3CCl=C(CH^3)CO^2H. — C'est l'acide obtenu par M. Isbert en traitant le méthylacétylacétate d'éthyle par PCl^5 (*Bull.* t. **47**, p. 586). L'auteur confirme les indications de ce chimiste et décrit en outre l'*éther méthylique* de cet acide (éthérification par HCl et alcool méthylique). Cet éther $C^6H^9ClO^2$ bout à 158°,5; densité à 15° = 1,131. L'*éther propylique* distille à 189-190° et l'*éther isobutylique* à 201-202°. Le *sel de cuivre* est un précipité amorphe vert. L'éther éthylique (bouillant à 171-172°) 'est pas modifié par la potasse à 8 0/0 même à 190°, ni par l'oxyde

d'argent et l'eau; mais la potasse concentrée le décompose à 160° d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CCl{=}C(CH^3)\text{-}COOC^2H^5 + 3KOH = CO^3K^2 + KCl + C^2H^5OH + CH^3\text{-}CO\text{-}C^2H^5.$$

L'action de l'éthylate de sodium sur l'éther méthylique produit un liquide incolore, plus léger que l'eau, distillant à 203-204°, qui constitue le *méthyloxéthyle-tétracrylate de méthyle*

$$CH^3C(C^2H^5){=}C(CH^3)CO^2CH^3.$$

Le *méthyloxypropyle-tétracrylate de méthyle* $C^9H^{16}O^2$, obtenu par l'action du propylate de sodium, est un liquide incolore, à odeur de fruits, distillant à 215-216°.

Acide α-éthyle-β-chlorotétracrylique. — L'auteur confirme les indications de M. Isbert (*loc. cit.*) relatives à la préparation et aux propriétés de cet acide (désigné à tort comme quarténylique) qui fond à 49°,5 et bout à 215°. — Son *éther méthylique* $C^7H^{11}ClO^2$ est un liquide limpide d'une odeur de menthe, distillant à 166-167° ; $D = 1,087$ à 15°. L'*éther éthylique* $C^8H^{13}ClO^2$ distille à 182-183° ; l'*éther propylique* à 197-198° et l'*éther isobutylique* à 207-208° ; $D = 1,052$ à 15°. Le *sel de zinc* $(C^6H^8ClO^2)^2Zn + 1,5H^2O$ cristallise en aiguilles de sa solution sirupeuse. Le *sel de magnésium* cristallise en tables, avec $2H^2O$, solubles dans l'alcool et dans l'éther ; le *sel de cuivre* est un précipité cristallin vert, un peu soluble dans l'eau bouillante. La potasse concentrée décompose l'acide éthyle-chlorotétracrylique d'après l'équation :

$$CH^3\text{-}CCl{=}C(C^2H^5)\text{-}COOK + 2KOH = CO^3K^2 + KCl + CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2.C^2H^5.$$

L'action du méthylate de sodium sur l'éther méthylique donne naissance à l'*α-éthyle-β-méthoxytétracrylate de méthyle* $C^8H^{14}O^3$, liquide distillant à 188-190°. L'*éthyléthoxytétracrylate de méthyle* $C^9H^{16}O^3$, obtenu de même par l'action de C^2H^5ONa, distille à 208-209°.

Acide-β-chloroquarténylique $CH^3CCl{=}CH^2CO^2H$. — Son éther, qui bout à 155-156°, donne par l'action de C^2H^5ONa le *β-éthoxy-quarténylate d'éthyle* $CH^3C(OC^2H^5){=}CH^2CO^2C^2H^5$ qui cristallise en grandes tables rhombiques, fusibles à 29°,5 ; il bout à 195° (corrigé).

ED. W.

Sur les combinaisons azimidées ; Th. ZINCKE et H. ARZBERGER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **249**, p. 350 à 372). — Un des points à établir est de voir si les dérivés par oxydation des composés o.-amido-azoïques, comme l'amidoazobenzine $C^6H^4{<}{\substack{Az\,[H^2]\\ Az{=}AzC^6H^5}}$ appartiennent au même groupe que ceux qui résultent de l'action

de Az^2O^3 sur les o.-diamines, c'est-à-dire les *azimides* qui, d'après Griess, renferment le groupe Az^3 ou $\langle\begin{smallmatrix}Az\\|\\Az\end{smallmatrix}\rangle Az$. — MM. Lawson et Zincke, dans une communication antérieure, ont reconnu que l'azimide $C^7H^6Az^3H$, dérivée de la o.-crésylène-diamine, se comporte comme une base secondaire, donnant facilement les combinaisons $C^7H^6Az^3CH^2C^6H^5$; $C^7H^6Az^3(CH^2C^6H^5)^2I$ et $C^7H^6Az^3(CH^3)(CH^2C^6H^5)I$ (1). La base secondaire $C^7H^6{=}Az^3CH^2C^6H^5$ est isomérique avec le produit d'oxydation de l'o.-amido-azotoluène $C^7H^6{=}Az^3{-}C^6H^4CH^3$. Cette dernière combinaison n'est pas susceptible de fixer CH^3I ou de produire toute autre réaction analogue, tandis que l'*azimide* crésylène-benzylique le fait facilement. Cette différence peut tenir à la nature des radicaux aromatiques ou gras unis à l'azote ou bien à une différence de structure moléculaire de ces deux azimides. Après une discussion approfondie de cette dernière manière de voir, les auteurs exposent leurs recherches sur la *bonzazimide* de MM. Weddige et Finger. La *bromazimidobenzine* $C^6H^3BrAz^3H$ s'est montrée apte à fournir des dérivés ternaires et quaternaires. Pour préparer ce corps, on dissout 20 grammes de *bromonitracétanilide* (1.3.4) dans 150 grammes d'alcool à 30 centièmes, on y ajoute 20 grammes de limaille de fer, et peu à peu de petites quantités d'acide acétique. Après réduction, on étend d'eau bouillante, on précipite le fer par CO^3Na^2, on sature la liqueur filtrée chaude par HCl et on y ajoute après refroidissement de l'azotite de sodium, qui sépare aussitôt l'acétylebromazimidobenzine sous forme d'un précipité jaunâtre. Ce dérivé acétylé fournit la bromazimidobenzine par l'action de HCl concentré et bouillant. Après expulsion de l'acide chlorhydrique, on dissout le composé dans l'ammoniaque et on le reprécipite par l'acide acétique. La *bromazimidobenzine* est en fines aiguilles ou en lamelles fusibles à 158-159° : elle cristallise dans la benzine avec de la benzine de cristallisation. Elle se dissout dans les alcalis, d'où elle est reprécipitée par CO^2. Elle possède à la fois un caractère acide et un caractère basique. Le *sel de sodium* $C^6H^3BrAz^3Na$, obtenu en dissolvant la bromazimide dans la quantité calculée d'éthylate de sodium puis évaporant, est une masse cristalline soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le *sel d'argent* $C^6H^3BrAz^3Ag$, préparé par double décomposition, et un précipité amorphe. On obtient de même divers autres sels métalliques.

(1) Cet iodure quaternaire cristallise en petits mamelons solubles dans l'eau et dans l'alcool bouillant et fusibles à 190-192°.

Le *chlorhydrate* $C^6H^3BrAz^3H.HCl$ cristallise dans un excès d'acide chlorhydrique chaud en aiguilles blanches que l'eau et l'alcool décomposent. Le *chloroplatinate* est un précipité cristallin.

Le *dérivé acétylé* $C^6H^3BrAz^3(C^2H^3O)$, signalé plus haut, cristallise dans l'alcool aqueux en fines aiguilles incolores, fusibles à 117-118°, peu solubles dans la benzine, solubles dans l'éther et dans le chloroforme.

Dérivés alcoylés.—La *méthylbromazimidobenzine* $C^6H^3BrAz^3CH^3$, qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles fusibles à 80°, s'obtient en chauffant dans l'air raréfié l'*iodure de diméthylbromobenzineazammonium* $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2I$. Cet iodure s'obtient en chauffant la base libre avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique ; il cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, qui fondent à 220° en perdant CH^3I. Le periodure $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2I.I^2$ par fixation de I^2 forme des cristaux bruns, fusibles à 142-143°. — Le *chlorure* $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2Cl$, obtenu par l'iodure et AgCl, est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; il cristallise en fines aiguilles fondant en 204° en perdant CH^3Cl. Le *chloroplatinate* est en aiguilles fusibles à 229°. En traitant l'iodure par l'eau régale, on obtient le *chloro-iodure* $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2Cl.ICl$ qui se sépare par l'addition d'eau en cristaux jaunes fusibles à 186-187°.

Le *bromure* $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2Br$ cristallise en fines aiguilles ; il fond à 206° en se dédoublant. L'*hydrate* $C^6H^3BrAz^3(CH^3)^2OH$ est une base énergique, dont la solution se décompose par l'évaporation.

Benzyle-bromazimidabenzine $C^6H^3BrAz^3CH^2C^6H^5$. — Forme des aiguilles soyeuses, fusibles à 108°, solubles dans l'alcool et dans la benzine. Il se produit en même temps que le *chlorure de dibenzyle-bromobenzineazammonium* $C^6H^3BrAz^3(CH^2C^6H^5)^2Cl$ lorsqu'on chauffe 2 parties de benzazimide avec 3 parties de chlorure de benzyle et 3 parties d'alcool méthylique ; ce chlorure est soluble dans l'eau, tandis que la base tertiaire est insoluble. Cette dernière est encore basique et donne un chloroplatinate $(C^6H^3BrAz^3CH^2C^6H^5)^2H^2PtCl^6$. Traitée par CH^3I, elle donne l'*iodure de méthylbenzyle-bromobenzineazammonium* $C^6H^3BrAz^3(C^7H^7)(CH^3)I$ qui cristalise dans l'eau en aiguilles blanches fusibles à 153-154°. L'eau régale la convertit en un *dichloroiodure* en cristaux plumeux qui fondent à 123°. Il existe aussi en periiodure fusible à 99°.

Ainsi l'introduction d'un atome de brome dans l'azimide n'a pas

fait disparaître la faculté de fournir des azimides ternaires et quaternaires. L'introduction d'un plus grand nombre d'atomes d'éléments halogènes ne la détruit pas non plus, mais la fait s'exercer plus lentement, de sorte que dans ce cas encore ces azimides se distinguent de celles (*iso-azimides*) dérivées des composés amido-azoïques.

Trichlorobromazimidobenzine $C^6Cl^3BrAz^3H$.— On dissout l'acétyle-bromazimidobenzine dans l'acide chlorhydrique bouillant et, après dissolution, on y ajoute de l'acide azotique, et l'on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'il se précipite un composé blanc, dont on achève la précipitation par l'addition d'eau. Ce dérivé trichlorobromé cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la benzine; il fond à 246-250°. Il ne s'unit pas aux acides, mais se dissout dans les carbonates alcalins. Le sel de sodium $C^6Cl^3BrAz^3Na$ est cristallin et soluble dans l'eau.

L'iodure de méthyle le convertit à 108° en *méthyltrichlorobromazimidobenzine* $C^6Cl^3BrAz^3CH^3$ qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles fusibles à 196°. Par une action plus longue de l'iodure de méthyle, on obtient l'*iodure quaternaire* $C^6Cl^3BrAz^3(CH^3)^2I$, aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide et fondant à 185°.

L'*azimidotoluène* $CH^3C^6H^3Az^3H$ se comporte comme la bromazimidobenzine à l'égard de l'eau régale et fournit le *dérivé trichloré* $CH^3C^6H^3Az^3H$ qui cristallise dans l'acide acétique aqueux en fines aiguilles fusibles à 240°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Traité par CH^3I, ce dérivé trichloré donne des azimides ternaire et quaternaire. Le *méthyltrichlorazimidatoluène* $CH^3C^6Cl^3Az^3(CH^3)$ cristallise dans l'alcool en fines aiguilles blanches et fond à 213°.

L'*iodure quaternaire* $CH^3C^6Cl^3Az^3(CH^3)^2I$ cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 210°. Il donne un periodure et un chloroiodure. ED. W.

Sur la condensation des éthers des acides β-acétoniques avec les acides bibasiques; Rod. FITTIG (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 166 à 223). — Dans un préambule (p. 166 à 178), l'auteur groupe les résultats déjà en partie publiés (*Bull.*, t. **46**, p. 349 et 350; et *D. ch. G.*, t. **21**, p. 2133), consignés dans les notes ci-dessous. Aux noms des acides pyrotritarique et carbopyrotritarique, il substitue ceux plus simples d'*acides uvique* et *carbuvique* proposés par M. Bœttinger. En outre, il nomme *cétopentène* (*Ketopenten*) la chaîne fermée pentagonale qu'il avait désignée sous le nom de *tétrylone* $\left.\begin{matrix}CH=CH\\ CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle CO$.

I. ETHER ACÉTYLACÉTIQUE ET ACIDE SUCCINIQUE; **Fritz von EYKERN** (p. 178 à 192). — *Acide-éther éthylméthronique*

$$C^8H^7(C^2H^5)O^5 \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} & CH^3.C & - CH\text{-}CO^2H \\ & \| & | \\ C^2H^5O^2C\text{-} & C & CH\text{-}CH^3 \\ & \diagdown & \diagup \\ & & CO \end{array}.$$

On chauffe à 100° molécules égales d'acétylacétate d'éthyle, d'anhydride acétique et de succinate de sodium desséché. Après dix heures, on traite ce produit solidifié par l'eau et on l'épuise par l'éther. Le résidu liquide, laissé par la distillation de l'éther, étant sursaturé par du carbonate de sodium, est de nouveau épuisé par l'éther, qui enlève l'acétylacétate d'éthyle en excès et l'acétate d'éthyle produit dans la réaction. On acidule enfin par HCl; on épuise de nouveau par l'éther, et après distillation de celui-ci, on chauffe le liquide restant avec de l'eau au bain-marie, de manière à évaporer l'acide acétique. L'acide éthylméthronique qui reste cristallise dans l'eau bouillante, dans laquelle il est peu soluble, en aiguilles fusibles à 75°,5-76° renfermant $2H^2O$ (il est liquide au moment de sa séparation). Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, moins soluble dans CS^2. Le *sel de calcium*

$$(C^{10}H^{11}O^5)^2Ca + 2H^2O,$$

cristallise en aiguilles radiées ou en prismes; le *sel de baryum* (avec $2H^2O$) cristallise par le refroidissement en petites aiguilles brillantes. Le *sel d'argent* $C^{10}H^{11}O^5Ag$ est un précipité blanc cristallisable dans l'eau bouillante en aiguilles feutrées.

L'acide méthronique, obtenu par la saponification de l'éther-acide à l'aide de la baryte, cristallise dans l'eau en larges aiguilles peu solubles dans l'eau froide, fusibles à 204-205°, solubles dans l'alcool et la benzine, peu solubles dans l'éther et l'acide acétique. Le *méthronate acide de calcium* $(C^8H^7O^5)^2Ca$ est un précipité cristallin très peu soluble dans l'eau bouillante; le *sel acide de baryum* est beaucoup plus soluble et cristallise en aiguilles. Le *sel neutre de baryum* $C^8H^6O^5Ba$ est gommeux. Le *sel d'argent* $C^8H^6O^5Ag^2$ est un précipité blanc. Le *méthronate diéthylique* $C^8H^6(C^2H^5)^2O^5$ (obtenu en éthérifiant l'acide par l'alcool et HCl) est un liquide bouillant à 300-305°; son isomère, l'éther carbuvique, obtenu par M. Knorr, bout à 275°,5. L'acide méthronique forme, avec la phénylhydrazine, une combinaison $C^{14}H^{14}Az^2O^4$ (il y a élimination de H^2O) fusible à 211-212°, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'eau.

Chauffé au delà de son point de fusion, l'acide méthronique se comporte comme son isomère l'acide carbuvique et se dédouble en CO^2 et acide uvique (pyrotritarique).

II. Sels de baryum et de calcium des acides uvique, carbuvique et éthylcarbuvique; **P. FEIST** (p. 192 à 195). — *Uvate de baryum* $(C^7H^7O^3)^2Ba + 4H^2O$; aiguilles aplaties assez solubles dans l'eau bouillante.

Uvate de calcium $(C^7H^7O^3)^2Ca$. — Il cristallise par évaporation en prismes renfermant $2H^2O$; par refroidissement, en aiguilles avec $4H^2O$.

Carbuvate de baryum $C^8H^6O^5Ba + 0{,}5H^2O$. — Précipité cristallin peu soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne en aiguilles. Le *sel de calcium* $C^8H^6O^5Ca$ est anhydre et très peu soluble (les méthronates correspondants sont solubles).

Le carbuvate monoéthylique décrit par M. Knorr (*Bull.*, t. **45**, p. 39) donne un *sel de baryum* $[C^8H^6(C^2H^5)O^5]^2Ba + 4H^2O$ soluble dans l'eau bouillante et cristallisant par refroidissement en aiguilles feutrées; le *sel de calcium* cristallise en aiguilles renfermant $3H^2O$.

III. Acétylacétate d'éthyle et acide pyrotartrique; **Ad. DIETZEL** (p. 195 à 211). — La réaction, conduite comme pour l'acide-éther méthronique, fournit un produit sirupeux, plus difficile à isoler, qui est un *méthylméthronate acide d'éthyle* $C^{11}H^{14}O^5$. L'*acide méthylméthronique* $C^9H^{10}O^5$, qui résulte de sa saponification, cristallise de ses dissolvants en petits grains durs ou en mamelons fusibles à 194-195° ou, quand il est tout à fait pur, en petites aiguilles courtes ou en prismes fusibles à 198°. Il est soluble dans l'acide acétique, l'éther, l'alcool bouillant et l'eau bouillante; peu soluble dans l'alcool froid et dans l'eau froide. Le *méthylméthronate de baryum* $C^9H^8O^5Ba + 2H^2O$ est une masse amorphe, très soluble dans l'eau et déliquescente; l'alcool aqueux l'abandonne en petites aiguilles. Le *sel de calcium* $C^9H^8O^5Ca + 3H^2O$ est gommeux et très soluble. L'alcool le sépare de sa solution aqueuse sous forme d'un empois qui se prend peu à peu en prismes radiés ou en faisceaux de cristaux soyeux; il ne se déshydrate complètement que vers 200°, et est alors très hygroscopique. Le *sel d'argent* $C^9H^8O^5Ag^2$ est un précipité cristallisable dans l'eau bouillante en petits mamelons soyeux. L'*éther diéthylique* $C^9H^8O^5(C^2H^5)^2$ (saturation de la solution alcoolique de l'acide par HCl) distille è 279-280°; c'est une huile dense, un peu soluble dans l'eau chaude, facilement saponifiable en totalité par les car-

bonates alcalins. Si on la traite à basse température par une quantité de potasse alcoolique moitié de celle nécessaire pour la saponification totale, on obtient à la longue le *méthylméthronate éthylo-potassique* qui, après évaporation de l'alcool, se présente en amas déliquescents de filaments cristallins. L'*éther-acide* libre est peu soluble dans l'eau, quoique hygroscopique. Le *sel de baryum* $(C^9H^8(C^2H^5)O^5)^2Ba + H^2O$ est gommeux et très soluble dans l'eau et dans l'alcool; le *sel de calcium* (avec $2H^2O$) cristallise dans l'alcool en aiguilles radiées; le *sel d'argent*

$$C^9H^8(C^2H^5)O^5Ag,$$

est un précipité floconneux caractérisé par sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool.

Acide méthyluvique $C^8H^{10}O^3$. — Il se forme avec élimination de CO^2 lorsqu'on chauffe l'acide méthylméthronique à 240-250°. Il est moins soluble dans l'eau et volatil avec la vapeur d'eau. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, etc., ainsi que dans l'acide sulfurique concentré, mais cet acide le précipite de sa solution aqueuse; l'acide chlorhydrique de sa solution dans l'alcool. Il cristallise dans l'eau en petites aiguilles pointues; dans les autres dissolvants en prismes tronqués obliquement. Il fond à 98° (sous l'eau à 85°) et se sublime notablement à 100°; la distillation le dédouble partiellement en CO^2 et diméthyle-cétopentène. Le *sel de baryum* $(C^8H^9O^3)^2Ba + 4H^2O$ cristallise en prismes transparents à quatre pans ou en tables orthorhombiques, perdant toute leur eau à 80° (les mesures cristallographiques sont indiquées). Le *sel de calcium* (aussi avec $4H^2O$, qu'il perd à 100°) est en tables brillantes, insolubles dans l'alcool. Le *sel d'argent* $C^8H^9O^3Ag$ cristallise dans l'eau bouillante en rosettes jaunâtres noircissant à 100°. L'*éther* $C^8H^9O^3.C^2H^5$ est une huile incolore, distillant à 218-210°, douée d'une odeur d'anis, plus dense que l'eau et insoluble dans ce liquide.

Diméthyle-cétopentène $C^7H^{10}O$. — Ce produit, formé par la distillation de l'acide méthyluvique, est un liquide distillant à 118-119°.

IV. Benzoylacétate d'éthyle et acide succinique; **Aug. SCHLŒSSER** (p. 212 à 223). — L'auteur complète, par l'étude de quelques sels, la note dont il a été déjà rendu compte. (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2133.)

Sels du phénythronate acide d'éthyle. — Le sel de calcium

$$(C^{15}H^{13}O^5)^2Ca + 3H^2O$$

cristallise dans l'alcool aqueux en belles aiguilles, moins solubles

dans l'eau pure. Le *sel de baryum* $(C^{15}H^{13}O^{5})^{2}Ba + H^{2}O$ est plus soluble et cristallise en tables rhombiques. Le sel d'argent est amorphe.

Le *phénylthronate de baryum* $C^{13}H^{8}O^{5}Ba + H^{2}O$ est précipité par l'alcool sous forme d'une poudre blanche. Le *sel de calcium* $C^{13}H^{8}O^{5}Ca + 3H^{2}O$ se sépare par l'évaporation en agrégations cristallines. Le sel d'argent est un précipité cristallin, presque insoluble dans l'eau bouillante. *L'éther* $C^{13}H^{8}O^{5}(C^{2}H^{5})^{2}$ se dépose dans l'alcool en cristaux rhombiques jaunâtres, fusibles à 44°,5.

Phénuvate de calcium $(C^{12}H^{9}O^{3})^{2}Ca + 2H^{2}O$ cristallise en aiguilles incolores peu solubles, ainsi que le *sel de baryum*

$$(C^{12}H^{9}O^{3})^{2}Ba + H^{2}O,$$

qui l'est plus. Le *sel d'argent* $C^{12}H^{9}O^{3}Ag$ est amorphe.

Le composé neutre $C^{11}H^{10}O$, qui accompagne l'acide phénuvique dans la distillation de l'acide phénylthronique, est le *phényl-céto-pentène*. ED. W.

Sur la brométhylamine (III); **S. GABRIEL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1139. — I. BROMÉTHYLAMINE LIBRE $CH^{2}Br\text{-}CH^{2}AzH^{2}$. — Dans les mémoires précédents, l'auteur a indiqué le moyen de préparer deux sels de cette base, le bromhydrate et le picrate. 5 grammes du premier sont ajoutés dans un tube à brome à 10 centimètres cubes d'une lessive de potasse à 33 0/0. La base se sépare sous forme d'une huile qui tombe au fond. On ajoute alors de la benzine et l'on agite; on obtient ainsi une solution benzénique de brométhylamine. Si l'on évapore la benzine d'une petite partie de cette solution, il reste une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Elle absorbe l'acide carbonique de l'air pour donner un carbonate déliquescent.

La solution benzénique, additionnée d'iodure de méthyle, se trouble. Il se dépose une huile qui cristallise avec le temps. On traite ces cristaux par l'esprit de bois bouillant; il reste finalement une poudre blanche, qui constitue l'iodure de triméthyl-brométhyl-ammonium

$$I\text{-}Az \begin{cases} CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{3} \\ CH^{2}\text{-}CH^{2}Br. \end{cases}$$

II. BROMHYDRATE DE BROMÉTHYLAMINE ET SULFOCYANATE DE POTASSIUM. — Le sulfocyanate de potassium se combine aux chlorhydrates d'amines pour donner des sulfo-urées substituées; l'auteur s'attendait à obtenir la brométhylsulfo-urée $CH^{2}Br\text{-}CH^{2}\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}AzH^{2}$.

La réaction se passe tout autrement.

Une solution de 28gr,5 de bromhydrate de brométhylamine et de 16 grammes de sulfocyanate de potassium dans un peu d'eau chaude est évaporée au bain-marie; il reste une croûte cristalline, qu'on reprend par l'alcool absolu bouillant. On filtre pour se débarrasser du bromure de potassium qui a pris naissance dans la réaction; par refroidissement, il se sépare des aiguilles incolores (18gr,5) qui sont très solubles dans l'eau, fondent à 172,5-173°,5 et possèdent comme composition $C^3H^7Az^2SBr$. Cette combinaison n'est pas le sulfocyanate de brométhylamine, car elle ne donne pas de réaction avec les sels ferriques ; elle n'est pas davantage la brométhylsulfo-urée; elle est le bromhydrate d'une base exempte de brome ayant pour formule $C^3H^6Az^2S$.

Celle-ci s'obtient en décomposant le bromure par la potasse caustique concentrée; c'est une huile très soluble dans l'eau, qui ne tarde pas à cristalliser en aiguilles incolores, fusibles à 84-85°. Ce nouveau corps est très soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine bouillante. Ses solutions sont fortement alcalines.

Son *chlorhydrate* cristallise en longues aiguilles incolores, qui fondent à 198-199°; son *picrate* fond à 235°; le chloraurate et le chloroplatinate cristallisent aisément dans l'eau bouillante.

L'acide bromhydrique décompose à 200° la nouvelle base en mettant en liberté de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique.

Éthylènepseudosulfo-urée. — C'est le nom que l'auteur propose pour la base que nous venons de décrire et dont nous allons établir la constitution. Quand on l'oxyde par l'eau de brome, on la transforme en acide taurocarbamique suivant l'équation :

$$C^3H^6Az^2S + H^2O + O = \begin{array}{l} CH^2\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2. \end{array}$$

Cette réaction nous montre que le squelette de la molécule de la nouvelle base est :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{—}S\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad CAz. \\ CH^2\text{-}Az\diagup\diagdown \end{array}$$

Ce qui donne à choisir pour elle entre les deux formules :

$$\text{(I)} \quad \begin{array}{l} CH^2\text{—}S\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad C{=}AzH \\ CH^2\text{-}AzH\diagup \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} CH^2\text{—}S\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad C\text{-}AzH^2 \\ CH^2\text{-}Az{/\!/} \end{array} \quad \text{(II)}$$

μ-imidothiazolidine. μ-amido-c.-thiazoline.

On n'a pas pu démontrer la présence d'un groupe AzH^2 dans la molécule, ce qui rend plus vraisemblable la formule II. Comme sa

formule est encore légèrement douteuse, l'auteur continuera à appeler cette base *éthylènepseudosulfo-urée*.

L'hypothèse de la seconde formule conduit à rapprocher le corps en question de ceux qui ont été obtenus par Will (*Bull.*, t. 37, p. 559) par l'action du bromure d'éthylène sur les sulfo-urées bisubstituées :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array} + \begin{array}{l} SH \\ C^6H^5AzH \end{array}\!\!>\!C{=}AzC^6H^5 = 2HBr + \begin{array}{l} CH^2\text{———}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az(C^6H^5) \end{array}\!\!>\!C{=}AzC^6H^5.$$

Ce rapprochement est d'autant plus légitime que ce dernier corps, soumis à l'oxydation, est transformé en acide diphényltaurocarbamique.

Action de l'iodure de méthyle sur l'éthylènepseudosulfo-urée. — Les expériences qui vont suivre apportent un nouvel appui à la formule I démontrant que l'éthylènepseudosulfo-urée est une base secondaire. Elle se combine effectivement à l'iodure de méthyle en donnant un iodométhylate fusible à 159-160°. Celui-ci, dissous dans l'eau, peut être décomposé par la potasse; il se forme une huile indistillable, qui se refuse à cristalliser et qui constitue la base primitive méthylée. Son picrate fond à 200-203°.

Son oxydation démontre bien que la substitution s'est faite dans le noyau, car elle se transforme en méthyltaurine $\begin{array}{l} CH^2\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH.CH^3 \end{array}$, ce qui rend très probable pour les bases méthylées les constitutions :

$$\begin{array}{l} CH^2\text{———}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az(CH^3) \end{array}\!\!>\!C{=}AzH \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} S \\ CH^2\diagup\quad\diagdown C{=}AzH \\ CH^2\text{———}AzCH^3 \end{array}$$

et par suite, pour la base primitive, la formule I.

$$\begin{array}{c} S \\ CH^2\diagup\quad\diagdown C{=}AzH \\ CH^2\text{———}AzH \end{array}$$

Préparation d'un isomère de la base méthylée. — Si l'on fait réagir le bromhydrate de brométhylamine sur le méthylsénévol, en présence de potasse, la condensation se fait; si l'on agite le liquide avec de la benzine, on extrait du mélange une huile qui ne tarde pas à cristalliser. On la fait recristalliser dans la ligroïne bouillante; elle fond alors à 90°. Son picrate fond à 224-226°; son chloroplatinate et son chloraurate cristallisent en aiguilles.

Cette base se forme d'après l'éqnation :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{array} + S{=}C\text{-}AzCH^3 = HBr + \begin{array}{lcl} & S & \\ CH^2 & \diagup \quad \diagdown & C{=}AzCH^3 \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & AzH \end{array}$$

Comme on doit s'y attendre, l'oxydation transforme cette base en acide taurocarbamique, acide carbonique et méthylamine. L'auteur l'appelle Az-méthyléthylènepseudosulfo-urée.

En même temps que le corps que nous venons de décrire, il se forme dans la solution benzénique un produit accessoire qui, après recristallisation dans la ligroïne, fond à 55-60° et qui possède la formule brute $C^6H^{11}Az^3S^2$. Il doit prendre naissance dans l'action du méthylsénévol sur la méthyléthylènepseudosulfo-urée $C^4H^8Az^2S + CH^3AzCS = C^6H^{11}Az^3S^2$.

Bromhydrate de brométhylamine et cyanate de potassium. — Il se forme un corps que l'auteur appelle *éthylènepseudo-urée* et qui a vraisemblablement comme constitution :

$$\begin{array}{lcl} & O & \\ CH^2 & \diagup \quad \diagdown & C{=}AzH \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & AzH \end{array}$$

Son picrate fond à 186-188° ; son *chloraurate* forme des lamelles jaunes, son *chloroplatinate* de petites aiguilles.

Brométhylamine et sulfure de carbone. — Les deux corps s'unissent en donnant l'acide brométhylaminedithiocarbamique, $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}SH$; mais celui-ci ne tarde pas à perdre de l'acide bromhydrique et à se transformer en un dérivé du thiazol.

6 grammes de bromhydrate de brométhylamine sont dissous à froid dans 20 centimètres cubes d'une solution trinormale de soude ; on y ajoute 3 grammes de sulfure de carbone, puis, en refroidissant, 36 centimètres cubes d'alcool. Le liquide ne tarde pas à tiédir et à devenir neutre ; on l'évapore alors au bain-marie ; il se dépose, en même temps que le bromure de potassium, une huile qui ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux sont lavés à l'eau froide, qui enlève le bromure de potassium, puis recristallisés dans l'alcool méthylique. Ils sont très solubles dans le chloroforme, l'alcool, la benzine chaude, l'acide acétique et l'eau bouillante, un peu dans l'éther, très peu dans le sulfure de carbone. Ils fondent à 106-107°. Ils ont comme constitution :

$$\text{(I)} \quad \begin{array}{lcl} & S & \\ CH^2 & \diagup \quad \diagdown & CS \\ | & & | \\ CH^2 & \text{———} & AzH \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{lcl} & S & \\ CH^2 & \diagup \quad \diagdown & C\text{-}SH \\ | & & \| \\ CH^2 & \text{———} & Az \end{array} \quad \text{(II)}$$

L'auteur préfère la formule II à cause des propriétés acides de la substance et la nomme *μ-mercapto-c-thiazoline*.

On la transforme facilement en éther méthylique en la traitant par l'alcool méthylique, l'iodure de méthyle et la potasse.

Cet éther méthylique constitue une huile incolore, qui bout presque sans résidu à 216-217° et brûle avec une flamme bleue, non éclairante. L'oxydation par l'eau de brome le transforme en taurine, acide carbonique et acide méthane-sulfonique.

$$\begin{matrix} & S & \\ CH^2 & & C\text{-}SCH^3 \\ CH^2 & — & Az \end{matrix} + 2H^2O + O^6 = \begin{matrix} CH^2\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{matrix} + CO^2 + CH^3\text{-}SO^3H$$

L. BV.

Sur la substituabilité des atomes d'hydrogène du groupe méthylène dans le cyanure de benzyle ; A. ROSSOLYMO (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1233). — Ce travail doit servir de complément aux mémoires de Victor Meyer sur ce sujet (Voir les trois notes suivantes)). Ce savant a remarqué que, quand un des deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 était remplacé par un radical alcoolique de faible poids moléculaire ou par un noyau aromatique, le second atome d'hydrogène était remplaçable par un groupe benzyle; mais que si la substitution d'un groupe benzyle était déjà faite, le second atome d'hydrogène n'était pas remplaçable par un second groupe benzyle.

Substituables.

$$C^6H^5\text{-}CH{<}^{CAz}_{CH^3}; \qquad C^6H^5\text{-}CH{<}^{CAz}_{C^2H^5};$$

$$C^6H^5\text{-}CH{<}^{CAz}_{C^6H^5}; \qquad C^6H^5\text{-}CH{<}^{CAz}_{C^6H^4\text{-}CH^3};$$

Insubstituable.

$$C^6H^5\text{-}CH{<}^{CAz}_{CH^2\text{-}C^6H^5}.$$

L'auteur s'est proposé de se rendre compte du moment ou le poids moléculaire du radical substituant s'opposerait à la seconde substitution:

Cyanure de propylbenzyle. — 28gr,5 de cyanure de benzyle, 30 grammes de bromure de propyle normal et 9gr,8 de soude caustique sèche sont mis à digérer à l'ébullition dans un ballon en communication avec un réfrigérant ascendant. Au bout de deux heures, on cesse de chauffer et pour se débarrasser du cyanure de benzyle qui a échappé à la réaction, on ajoute au liquide un

mélange d'aldéhyde benzoïque et d'éthylate de sodium, qui le transforme en nitrile phénylcinnamique. On soumet ensuite le tout à la distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide incolore bouillant à 260-261°, qui a pour constitution

$$CH^3-CH^2-CH^2-\underset{\displaystyle C^6H^5}{\underset{|}{CH}}-CAz.$$

Acide n.-propylphénylacétique (*α-phénylvalérianique*). — On décompose le nitrile précédent par l'acide chlorhydrique en tubes scellés. Cet acide cristallise dans la ligroïne en petites aiguilles blanches fondant à 51-52°.

Cyanure de propylbenzylbenzyle (*α-phénylbenzylvaléronitrile*). — En partant de 5 grammes de cyanure de propylbenzyle, 4gr,5 de chlorure de benzyle et 1gr,5 de soude caustique, on obtient une huile qui distille entre 330 et 340°, et qui, au bout de quelque temps, se prend en masse. Les cristaux fondent à 63°.

Cyanure d'amylbenzyle. — Ce corps, obtenu par la même méthode, bout à 276°.

Cyanure d'amylbenzylbenzyle. — Bout entre 330 et 350° et fond à 73-74°.

Cyanure d'hexylbenzyle. — Bout à 287°. On n'a pas réussi à le benzyler.

Cyanure d'heptylbenzyle. — Bout à 327°. On n'a pas pu le benzyler.

Cyanure d'octylbenzyle. — Bout à 328°.

On peut conclure de cela que la substitution d'un radical alcoolique, dans le groupe méthylène du cyanure de benzyle, n'empêche pas la substituabilité du second hydrogène par un groupe benzyle, tant que l'on n'a pas dépassé le radical amyle; au delà, la substitution devient impossible. Mais quand le carbone du méthylène est en contact avec un second noyau benzénique négatif, cette substitution est alors possible. L. BV.

Sur le cyanure de benzyle et le nitrile de l'acide hydratropique; Vict. MEYER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 118 à 125). — M. Alex. Meyer a fait voir qu'on peut faire entrer par substitution un groupe *benzyle* dans le cyanure de benzyle, mais qu'on ne peut en faire entrer qu'*un seul;* le cyanure de benzyle benzylé n'est donc pas substituable; pourtant la substitution de $C^6H^5CH^2$ porte sur le groupement méthylène du cyanure de benzyle, comme l'établit l'auteur dans une discussion des faits, en montrant aussi qu'on n'a pas affaire ici non plus à un cas de desmotropie, le cyanure de benzyle se comportant comme

$C^6H^5CH{=}C{-}AzH$. Mais si le cyanure de benzyle benzylé n'est pas substituable, il n'en est pas de même du cyanure de benzyle phénylé $(C^6H^5)^2CH{-}CAz$, qui se prête au contraire plus facilement à la benzylation que le cyanure de benzyle lui-même. L'introduction d'un groupe benzyle empêchant une substitution ultérieure, tandis que celle d'un groupe C^6H^5 la facilite, on pouvait penser que cela tient à la nature alcoolique du groupe benzyle. Telle ne peut cependant pas être la raison de cette différence : en effet, le nitrile hydratropique, qui n'est autre que le cyanure de benzyle méthylé $C^6H^5.CH(CH^3).CAz$, peut être facilement benzylé.

Le nitrile hydratropique peut être obtenu soit par réduction, à l'aide de IH, de la cyanhydrine de l'acétophénone $C^6H^5.C(OH)CH^3.CAz$ (voir la note suivante), soit par méthylation du cyanure de benzyle. A cet effet, on chauffe doucement avec de l'iodure méthyle un mélange équivalent de soude fondue pulvérisée et de cyanure de benzyle. Le produit, distillé et rectifié, est un mélange de cyanure de benzyle et de son dérivé méthylé, qu'il n'est pas possible de séparer directement. On y arrive en traitant le mélange par l'aldéhyde benzoïque et l'éthylate de sodium, qui transforme le cyanure de benzyle en *nitrile α-phénylcinnamique*, qui bout à 360°, c'est-à-dire 100° plus haut que le cyanure de benzyle méthylé qui n'est pas modifié :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ CH^2.CAz \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 & C^6H^5 \\ | & | \\ CH= & C.CAz \end{matrix}.$$

ED. W.

Sur la substituabilité méthylénique dans le cyanure de benzyle; Herm. JANSSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 125 à 140). — L'auteur a cherché, en modifiant de diverses manières les conditions de l'expérience, à introduire deux groupes benzyliques dans le cyanure de benzyle; mais comme l'avait déjà observé M. Alex. Meyer, la substitution ne porte jamais que sur 1 atome d'hydrogène. La quantité de cyanure de benzyle benzylé que l'on obtient est toujours très inférieure à la quantité théorique. Le meilleur rendement (54 à 55 0/0) est obtenu par l'emploi de soude solide au lieu d'alcoolate de sodium. On chauffe un mélange, molécule par molécule, de cyanure de benzyle, de chlorure de benzyle et de soude pulvérisée; la réaction, qui ne commence qu'à 170°, est très vive. A 345°, point d'ébullition du cyanure benzylé, la distillation est terminée. Mais en doublant les proportions de soude et de chlorure de benzyle, comme pour obtenir le dérivé dibenzylé, la majeure partie du produit distille au

delà de 345° et passe à 357-367°, est cristallisable dans l'alcool et fond à 86-87°; c'est le *nitrile phénylcinnamique* $C^{15}H^{11}Az$ ou $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C.CAz \\ \| \\ C^6H^5\text{-}CH \end{matrix}$, qui se forme aussi directement par l'action de la soude et du chlorure de benzyle sur le cyanure de benzyle benzylé, qui perd ainsi H^2. L'équation

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5.CH^2 \end{matrix}\!\!>CH.CAz = \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5.CH \end{matrix}\!\!>C.CAz + H^2.$$

pourrait rendre compte de la réaction, mais la quantité d'hydrogène dégagé n'est que de 1/20 de la quantité théorique.

L'auteur a préparé le cyanure de benzyle benzylé par différentes méthodes : action de PCl^5 sur l'amide des acides benzylphénylacétique $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}CH^2 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>CH.COOH$, α-phénylhydrocinnamique et dibenzyle-carbonique $\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ | \\ C^6H^5.CH.COOH \end{matrix}$. Les nitriles ainsi obtenues sont identiques au cyanure de benzyle benzylé par substitution, et, comme lui, résistant à une benzylation ultérieure.

Nitrile de l'acide hydratropique et dérivés. — Pour préparer le nitrile hydratropique, qui est le cyanure de benzyle méthylé $C^6H^5.CH(CH^3).CAz$, l'auteur a traité la cyanhydrine du méthylbenzoyle ou nitrile atrolactique $C^6H^5.C(CH^3)(OH.CAz$, obtenu suivant les indications de M. Spiegel (*Bull.*, t. **37**, p. 44) par l'acide iodhydrique fumant et le phosphore rouge à 150-160°. On obtient ainsi l'acide hydratropique distillant, après purification, à 265-268°. Son amide, qui cristallise dans l'alcool faible en lamelles fusibles à 91-92°, est converti par PCl^5 dans le nitrile cherché. Ce nitrile est susceptible de benzylation. Le *nitrile benzylhydratropique* qu'il fournit $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH^2.C^6H^5 \\ CAz \end{matrix}$ est une huile jaunâtre épaisse, distillant à 335-337° et ne se concrétant pas à — 17°. L'*acide benzylhydratropique* $C^{16}H^{16}O^2$, résultant de la saponification de ce nitrile, est soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'alcool aqueux et cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 126°. Son *sel de sodium* $C^{16}H^{15}O^2Na + 7H^2O$ est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en aiguilles déliées. Le *sel d'argent* $C^{16}H^{25}O^2Ag$ est une poudre blanche insoluble dans l'eau bouillante. Le *sel de cuivre* est un précipité vert clair insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais incristallisable.

ED. W.

Sur les cyanures de benzyle substitués; C. NEURE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 140 à 156). — Dans ces recherches, qui se rattachent aux précédentes, l'auteur étudie d'abord le *diphénylacétonitrile*, qui représente le *cyanure de benzyle phénylé* $(C^6H^5)^2CH.CAz$. Ce composé, que M. Anschütz a préparé en traitant le diphénylebromométhane par le cyanure de mercure, s'obtient plus aisément en partant de l'acide benzilique, que l'acide iodhydrique fumant transforme en acide diphénylacétique; le sel ammoniacal de cet acide est converti en amide en le chauffant à 230° en tubes scellés. La diphénylacétamide enfin est convertie en nitrile par l'action de PCl^5. Le nitrile cristallise dans l'alcool aqueux chaud en aiguilles brillantes, fusibles à 75-76°.

Le diphénylacétonitrile a été traité par l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle dans les proportions nécessaires pour obtenir le benzyldiphénylacétonitrile. La réaction s'établit à froid; on l'achève au bain-marie, et, après expulsion de l'alcool, on ajoute de l'eau au produit. Il se sépare ainsi un corps solide, qui est le *benzyldiphénylacétonitrile* $(C^6H^5)^2C(CH^2C^6H^5).CAz$. Ce composé est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool chaud, et cristallise en tables striées ou en aiguilles déliées qui fondent à 126°.

Le diphénylacétate de méthyle n'a pas pu être benzylé dans les mêmes conditions; non plus que la benzophénone et le triphénylacétonitrile.

L'*acide benzyldiphénylacétique*, obtenu en saponifiant le nitrile par HCl concentré à 220° (la potasse alcoolique est à peu près sans action), est à peu près soluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool aqueux chaud et dans l'éther; il cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 162°.

Le diphénylacétonitrile ne fournit pas de dérivé isonitrosé par l'action de l'acide azoteux (V. Meyer); le prodnit qui prend naissance est un polymère qui cristallise dans l'acide acétique en fines aiguilles brillantes, fusibles à 200-202° (l'isodiphénylacétonitrile fond à 167°).

Paracrésylphénylacétonitrile. — Il a été obtenu par l'action de PCl^5 sur l'amide de l'acide correspondant. Il cristallise dans l'éther ou dans l'alcool aqueux chaud en aiguilles fusibles à 59°. Traité par le chlorure de benzyle et l'alcoolate de sodium, il fournit le *benzylcrésylphénylacétonitrile* $\begin{matrix} C^6H^5 \\ CH^3.C^6H^4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH^2.C^6H^5 \\ CAz \end{matrix}$, qui cristallise en aiguilles et fond à 121°.

Le cyanure de benzyle méthylé, d'après la méthode de

M. V. Meyer, donne par la saponification l'*acide méthylphénylacétique* ou *hydratropique* $C^6H^5C(CH^3)CO^2H$, que l'auteur a obtenu ainsi sous forme d'un liquide mobile distillant à 266-267°; son *sel d'argent*, inaltérable à la lumière, cristallise dans l'eau chaude en lamelles. Le *sel de baryum* cristallise avec $2H^2O$ en fines aiguilles. L'*éther méthylique* est un liquide incolore, d'une odeur agréable, bouillant à 221°; l'*éther éthylique* distille à 230°.

Cyanure de benzyle éthylé $C^6H^5.CH(C^2H^5)CAz$. — Il a été préparé comme le dérivé méthylé et séparé du cyanure de benzyle non modifié par le procédé de M. Meyer (action de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthylate de sodium). C'est un liquide incolore distillant à 243-245°. Saponifié par l'acide sulfurique étendu, il fournit l'*acide éthylphénylacétique*, fusible à 42° et distillant à 270-272°; son *sel d'argent* $C^6H^5CH(C^2H^5).CO^2Ag$ est soluble dans l'eau bouillante; le *sel de calcium* $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ca + 2H^2O$ cristallise en aiguilles mamelonnées; l'*éther méthylique* bout à 228°.

Action du chlorure de benzylène sur le cyanure de benzyle. — Effectuée en présence de la soude solide, cette action fournit le *nitrile phénylcinnamique*, d'après l'équation :

$$C^6H^5.CH^2.CAz + C^6H^5.CHCl^2 + 2Na(OH) = C^6H^5.CH{=}C{<}^{C^6H^5}_{CAz} + 2NaCl + H^2O.$$

ED. W.

Condensation du cyanure de benzyle et de ses dérivés substitués avec les aldéhydes et le nitrite d'amyle; H. V. FROST (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 156 à 166). — Le cyanure de benzyle fournit par l'action de l'aldéhyde benzoïque et de l'éthylate de sodium le *nitrile α-phénylcinnamique* (V. Meyer). Ce nitrile cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles blanches insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, la benzine. Il fond à 86° et distille à 359-360. Dissous dans CS^2, il fixe une molécule de brome, et donne une poudre cristalline blanche fondant à 130° en brunissant; ce produit d'addition renferme $C^6H^5.CHBr.CBr(C^6H^5)CAz$. Le produit d'addition chloré cristallise en aiguilles et fond à 167-168°.

Furfurol et cyanure de benzyle. — Le produit obtenu est le *nitrile phénylfurfuracrylique* $C^4H^3O\text{-}CH{=}C(C^6H^5)CAz$, fusible à 42-43°. Son dérivé d'addition bromé cristallise en tables orangées, fusibles à 113-114°. Sa saponification n'a fourni que des produits résineux.

Aldéhyde anisique et cyanure de benzyle. — Ils donnent le *ni-*

trile α-phénylanisacrylique $C^6H^4(OCH^3)-CH=C(C^6H^5).CAz$ en aiguilles blanches, fusibles à 93°.

Nitrobenzaldéhyde et cyanure de benzyle. — Le nitrile *α-phénylmétanitrocinnamique* $C^6H^4(AzO^2)-CH=C(C^6H^5).CAz$ fond à 133-134°; son bromure d'addition, assez instable, est une poudre cristalline jaune, fusible à 127°.

Le *nitrile orthonitré* est en aiguilles jaunes, fusibles à 127-128°; son bromure est incristallisable. Le *nitrile métanitré* est une poudre orangée, fusible à 117-118°; n'a pas fourni de bromure d'addition.

Le *cyanure de p.-bromobenzyle* donne, avec l'aldéhyde benzoïque, le produit de condensation $C^6H^5.CH=C(C^6H^4Br)-CAz$, en lamelles fusibles à 111-112°. Le produit fourni par le *furfurol* cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 65°, et dont le produit d'addition bromé $C^4H^3O-CHBr-CBr(C^6H^5Br)-CAz$ est en aiguilles brunes, qui fondent à 215° en se décomposant. Le *nitrile p.-bromophénylanisacrylique* cristallise en aiguilles et fond à 135°. Traité par le brome, il fournit non un produit d'addition, mais un dérivé de substitution tribromé $C^{16}H^{11}Br^2OAz$.

Cyanure d'isonitrosobenzyle. — Son sel sodique

$$C^6H^5(CAz)C=AzONa$$

se sépare sous forme d'une bouillie cristalline lorsqu'on traite 10 grammes de cyanure de benzyle et 10 grammes de nitrite d'amyle par 2 grammes de sodium dissous dans 20 grammes d'alcool absolu :

$$C^6H^5CH^2.CAz + C^5H^{11}OAzO + C^2H^5ONa = C^6H^5C=AzONa.CAz + C^5H^{11}OH + C^2H^5OH.$$

Le sel de potassium préparé de même est plus altérable. Le sel de cuivre, obtenu par précipitation, est une poudre bleu-vert très altérable. Le cyanure isonitrosé libre cristallise dans l'eau en lamelles incolores fusibles à 129°, comme l'a déjà indiqué M. Alex. Meyer.

Le cyanure de p.-bromobenzyle donne de même le *dérivé bromé* $C^6H^4Br-(CAz)C=AzOH$, fond à 131-132° et se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune. Le sel de sodium est amorphe. Le sel d'argent est un précipité amorphe jaune; le précipité cuivrique est vert.

ED. W.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 18.1.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 10 JANVIER 1890.

Présidence de M. FRIEDEL.

Sont nommés membres de la Société :

MM. MORBIGNE et PH. CHUIT.

Sont proposés comme membres non résidents :

MM. Auguste BONNA, docteur ès sciences, 79, boulevard du Nord (Lyon), présenté par MM. FRIEDEL et A. GUYE.

M. A. LIDOFF, professeur à l'institut technologique de Charkoff (Russie), présenté par MM. LOUGUININE et WYROUBOFF.

M. L. BOUCHEZ, ingénieur aux mines du Laurium (Grèce), présenté par MM. SCHUTZENBERGER et HANRIOT.

M. E. GRIMAUX est élu président pour l'année 1890.

M. A. GAUTIER est nommé vice-président pour l'année 1890, en remplacement de M. FRIEDEL, qui donne sa démission.

MM. LAUTH et LEBEL sont élus vice-présidents pour les années 1890 et 1891.

M. VERNEUIL est nommé secrétaire pour deux années.

M. BOUVEAULT est nommé vice-secrétaire pour deux années.

Sont nommés membres du conseil :

MM. FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, BERTHELOT, BÉHAL, SCHEURER-KESTNER, FAUCONNIER.

En conséquence, le bureau et le conseil de la Société sont ains constitués :

Président : M. E. GRIMAUX.

Vice-présidents : MM. SUILLIOT, A. GAUTIER, CH. LAUTH, A. LEBEL.

Secrétaires : MM. HANRIOT, VERNEUIL.

Vice-secrétaires : MM. LINDET, L. BOUVEAULT.
Trésorier : M. PETIT.
Archiviste : M. P. ADAM.
Membres du conseil : MM. A. COMBES, LECHATELIER, ARNAUD, FAUCONNIER, JOULIE, ADRIAN, SCHEURER-KESTNER, SCHNEIDER, FRIEDEL, SCHUTZENBERGER, BERTHELOT, BÉHAL.
Membres du conseil non résidents : MM. CAZENEUVE, HALLER.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 6. — Sur les combinaisons de l'hydroxylamine avec les chlorures métalliques; par **M. L. CRISMER**, pharmacien.

Dans le cours de recherches sur le peroxyde d'hydrogène, entreprises il y a deux ans, nous avons fait réagir le zinc métallique pur sur une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine pur, afin de vérifier si la réaction ne s'accomplit pas dans le sens indiqué par le schéma suivant :

$$\begin{matrix} OH.AzH^2.HCl \\ OH.AzH^2.HCl \end{matrix} + Zn = H^2O^2 + 2Az + H^3ZnCl^2.$$

Nous n'attendions pas ce résultat, étant partisan des théories de Traube sur la genèse du peroxyde d'hydrogène. Il fut impossible de déceler la moindre trace de peroxyde d'hydrogène, ni les produits d'oxydation résultant de l'action de Az^2O^2 sur H^3Az (1). Par contre, il se forma des quantités considérables d'un sel ayant pour formule $ZnCl^2.2AzH^2.OH$. Voici l'expérience :

20 grammes de $AzH^2.OH.HCl$, dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, sont traités par 40gr,58 de zinc pur en bâtons. On n'observe, dans les quinze premières minutes, ni élévation de température, ni dégagement de gaz. On chauffe alors au bain-marie pendant quelques heures ; il se produit un dégagement gazeux très faible ; enfin, après deux jours, le zinc repesé accuse une perte de poids de 4gr,93 ; les gaz dégagés mesurent 28 centimètres cubes et ne détonent pas avec l'oxygène. L'expérience est continuée avec un grand excès de zinc. Après deux jours, le

(1) Le chlorhydrate d'hydroxylamine donne, avec le molybdate ammonique, des colorations analogues à celles que produit H^2O^2; la coloration jaune fournie par les sels d'hydroxylamine devient brun rouge à chaud.

liquide se trouble. On filtre à chaud. Par refroidissement, il se dépose quelques flocons blancs. On filtre de nouveau, on concentre au 1/3 ; par refroidissement, on obtient des cristaux hémisphériques affectant la forme de grosses bulles et donnant les chiffres suivants à l'analyse :

Substance.........	0gr,3006	perte à l'exsiccateur sur H^2SO^4, 0gr,0016
—	0,3934	ZnO 0gr,1550
—	0,3333	AgCl 0gr,4733
—	0,0691	$AzH^2.OH$ par iode 45cc,5 d'une solution à 0,3777 0/0

	Trouvé.		Théorie pour $ZnCl^2 2AzH^2OH$
H^2O.............	0.53		
Zinc............	31.62	Zinc..........	32.188
Chlore..........	35.11	Chlore........	35.096
Hydroxylamine..	32.21	$AzH^2.OH$....	32 719
	99.47		100.003

Le procédé de préparation que nous venons de décrire ne donne guère de rendements quantitatifs. On obtient d'ailleurs le même sel, en cristaux hémisphériques, en employant toute espèce de méthode. On peut traiter une solution aqueuse de $AzH^2OH.HCl$ par du $ZnSO^4$ et $BaCO^3$, ou encore par du ZnO ou $ZnCO^3$, ou encore une solution alcoolique de AzH^2OH par du $ZnCl^2$.

Le mode suivant de préparation fournit un produit très pur et un rendement à peu près absolu :

$AzH^2.OH.HCl$........................	10 parties
ZnO..................................	5 —
Alcool à 94°.........................	300cc

On dissout le sel d'hydroxylamine dans l'alcool, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On porte le liquide à l'ébullition et on l'additionne du ZnO. L'ébullition est maintenue quelques minutes. Après quoi on décante le liquide clair dans un vase à cristalliser. Le $ZnCl^2 2AzH^2OH$ se dépose pendant le refroidissement. On reverse le liquide alcoolique surnageant les cristaux dans le ballon, et on répète quatre ou cinq fois l'opération indiquée. On recueille la poudre cristalline sur un filtre, on la lave avec un peu d'alcool, et on laisse sécher à l'air.

Pour 25 grammes de ZnO, on obtient ainsi 61 grammes de $ZnCl^2.2AzH^2.OH$ en poudre cristalline blanche. La théorie réclame 62gr,50. Le rendement est donc de 97,6 0/0.

Le dosage du Cl dans ce produit donne :

	Trouvé.	Théorie.
Cl 0/0	34.85	35.09

Dans la préparation, il y a un léger excès de $AzH^2.OH.HCl$. Mais quand l'opération est terminée, si on ajoute une nouvelle quantité de ZnO aux liquides alcooliques clairs, et si on porte de nouveau à l'ébullition, on obtient, en décantant le liquide chaud, un dépôt assez abondant d'un sel zincique renfermant de l'hydroxylamine (réduction du $AgAzO^3$, précipitation en noir du réactif de Nessler). Ce sel cependant n'a plus la composition indiquée, car, àl'analyse, il donne 32,41 0/0 de Cl au lieu de 35,09.

Le *chlorure de zinc bihydroxylamine* est assez soluble dans les solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine, très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool et les dissolvants organiques.

Il bleuit le tournesol. Ses solutions aqueuses, par évaporation, dégagent de l'hydroxylamine ; il y a donc dissociation du sel dans l'eau.

Chauffé dans un tube capillaire, il se décompose violemment en dégageant des gaz.

Si on chauffe graduellement le $ZnCl^2 2AzH^2OH$ dans un petit ballon relié à un système de tubes en U, il se produit, comme il a été dit, vers 120°, un dégagement de gaz abondant.

Dans le premier tube en U, il se condense quelques gouttelettes d'un liquide qui donne toutes les réactions de l'hydroxylamine. Il s'y trouve également un peu d'acide nitreux. Le deuxième tube, dans lequel on a mis de l'eau, renferme également de l'hydroxylamine, de l'ammoniaque et un peu d'acide nitreux (par le réactif de Griess).

Enfin le résidu dans le ballon s'est liquéfié. Il ne renferme ni hydroxylamine, ni acide nitreux : c'est du $ZnCl^2$. Un faible sublimé, tapissant le col du ballon, donne les réactions du chlorure ammonique.

$CdCl^2.2AzH^2.OH$. — Ce sel s'obtient très facilement par toutes les méthodes indiquées précédemment. Quand on traite une solution aqueuse de AzH^2OHHCl par du carbonate cadmique, ou un mélange de sulfate cadmique et de carbonate de baryum à l'ébullition, les cristaux brillants de $CdCl^2 2AzH^2OH$ cristallisent immédiatement des solutions filtrées chaudes.

Le procédé à l'alcool donne cependant des produits tout aussi purs et un rendement plus considérable.

Les cristaux prismatiques satinés fournis par les solutions aqueuses donnent à l'analyse :

	gr
Substance	0,1579
CdO	0,0804

	Trouvé.	Théorie pour $CdCl^2.2AzH^2OH$.
Cd 0/0	44.55	44.97

Le même produit, lavé cinq ou six fois avec un peu d'eau distillée, séché, puis analysé, donne :

	gr
Substance	0,2440
CdO	0,1257
Substances	0,3447
AgCl	0,3966

	Trouvé.	Théorie.
Cd 0/0	45.07	44.97
Cl 0/0	28.45	28.48

La poudre cristalline obtenue par le procédé à l'alcool donne :

	gr
Substance	0,2997
AgCl	0,3446
Substances	0,1835
$CdSO^4$	0,1525

	Trouvé.	Théorie.
Cd 0/0	44.73	44.97
Cl 0/0	28.47	28.48

Ces produits sont donc purs.

Le *chlorure de cadmium-bihydroxylamine* est, comme le sel zincique correspondant, peu soluble dans les différents dissolvants. Il est beaucoup plus stable sous l'action de la chaleur que le sel de zinc.

Chauffé dans un tube capillaire, à l'appareil à détermination du point de fusion d'Anchütz, il ne fond pas et ne subit aucune décomposition apparente.

Si on le chauffe au bain d'acide sulfurique dans un tube relié à deux tubes en U, dont le deuxième renferme un peu de réactif de Nessler, ce n'est que vers 190-200° qu'il passe quelques bulles gazeuses. Le réactif de Nessler ne précipite pas. Mais on constate qu'il s'est formé au-dessus de la matière, dans le tube à expérience, un dépôt de gouttelettes qui, absorbées par un peu de papier, donnent les réactions de l'hydroxylamine.

La substance blanche, et comme effleurie, s'échauffe quand on la mouille. Elle ne se dissout guère dans l'eau et donne toujours une réaction intense de l'hydroxylamine.

Si on chauffe un poids déterminé de $CdCl^2.2AzH^2OH$ dans une capsule de platine à 130-135°, on observe les pertes de poids suivantes :

Après quatre heures, 0gr,2004 de matière ont perdu 0gr,0027 ; après vingt heures, 0gr,0077 ; après vingt-cinq heures, 0gr,0079 ; soit 3,8 0/0 de perte de poids, alors que la théorie exigerait, dans la supposition de la perte totale de l'hydroxylamine, 26,5 0/0.

Or, cette perte de 3,8 0/0 est fort sensiblement celle que produirait une déshydratation extramoléculaire conduisant au corps de la formule

$$\begin{array}{l} CdCl^2 < \begin{array}{l} AzH^2.OH \\ AzH^2 \end{array} \\ \qquad\qquad > O \\ CdCl^2 - AzH^2 \\ \qquad \diagdown AzH^2.OH \end{array}$$

La déshydratation dans ce sens exigerait une perte de 3,62 0/0. Ce fait mérite de nouvelles vérifications.

$BaCl^2.2AzH^2.OH$. — S'obtient comme les précédents, en faisant simplement réagir le $BaCO^3$ sur une solution aqueuse de $AzH^2OH.HCl$. Il est nécessaire de n'employer que fort peu d'eau, car le sel est très soluble. Lorsque la réaction est terminée au bain-marie, on filtre et on abandonne à la cristallisation, auquel cas on obtient de gros prismes tabulaires, ou on précipite par l'alcool (jusqu'à commencement de précipitation), ce qui conduit à une poudre cristalline.

0gr,4326 des gros cristaux, chauffés à 110-115° jusqu'à poids constant, ont perdu en poids 0gr,1043.

Trouvé (perte de AzH^2OH).	Théorie pour $BaCl^2.2AzH^2OH$.
24.110 $^0/_0$	24.106 $^0/_0$

La matière dans le creuset a fourni 0gr,3634 de $BaSO^4$, soit :

	Trouvé.	Théorie.
Ba 0/0	50.09	50.03

Les déterminations du Cl avec des produits provenant de diverses préparations m'ont souvent donné des chiffres un peu trop orts (26,665 0/0, au lieu de 25,86 réclamés par la théorie).

Même fait pour le baryum. Je ne m'étais pas aperçu que le sel se dissocie lentement à la température et à la pression ordinaire.

En pesant à l'abri de l'air, la poudre cristalline a donné :

Substance	$0^{gr},5572$	
AgCl	0,5831	
	Trouvé.	Théorie.
Cl 0/0	25.87	25.86

Les essais établis en vue de préparer les sels correspondants de calcium, magnésium, fer, cobalt, n'ont guère donné de résultats intéressants. On obtient, en opérant comme il a été dit, des liquides ne cristallisant pas, se décomposant par l'évaporation. Les sels de cobalt et de calcium que j'ai pu recueillir n'avaient aucune composition rationnelle et paraissaient être de simples mélanges.

Les combinaisons de l'hydroxylamine que nous venons de décrire sont les analogues des combinaisons correspondantes obtenues avec l'eau (dans les sels cristallisés), avec l'ammoniaque, avec différentes amines, la sulfo-urée (1).

Elles fonctionnent comme de l'hydroxylamine anhydre, et à ce point de vue elles présentent un certain intérêt, car ce corps important n'a pas encore été isolé, et, dans ses nombreuses applications, il est toujours employé soit en solution aqueuse, soit en solution alcoolique.

Dans la préparation des *aldoximes* et des acides *hydroxamiques*, par exemple, là où il se produit une condensation d'un groupe C$=$O et de AzH^2OH, avec élimination d'H^2O, l'emploi du sel zincique $ZnCl^2 2AzH^2OH$, constitué par *un déshydratant* $ZnCl^2$ et de l'AzH^2OH *anhydre*, paraissait tout indiqué.

Les quelques exemples suivants montrent qu'en effet le chlorure de zinc bihydroxylamine peut avoir quelque utilité dans la préparation des aldoximes, etc., soit en donnant des réactions immédiates, soit en fournissant des rendements à peu près quantitatifs, soit en autorisant l'emploi de substances qui excluent l'eau ou l'alcool.

Le $ZnCl^2 2AzH^2OH$ dans la préparation des aldoximes et des acides hydroxamiques.

Acétoxime. — Lorsqu'on additionne l'acétone (1 mol.) de $ZnCl^2 2AzH^2OH$ (1/2 mol.), il se produit une réaction très vive. Si on ne prend le soin de refroidir, le liquide entre en ébullition. Le

(1) R. MALY, *Berl. Berichte*, t. 9, p. 172.

sel de zinc disparaît aussitôt, et, au bout de quelques secondes, l'acétoxime cristallise.

Isonitrosobutyrate d'éthyle. — Le mélange d'acéto-acétate d'éthyle (1 mol.) et de $ZnCl^2 2AzH^3O$ (1/2 mol.) s'échauffe considérablement après quelques secondes et se transforme en un liquide sirupeux à odeur spéciale, très peu coloré. Le produit devient petit à petit brunâtre. La même observation a été faite par Westenberger (1) dans la préparation de ce corps; je n'ai ni isolé, ni analysé les produits de la réaction.

Camphoroxime. — Camphre (1 mol.), $ZnCl^2 2AzH^2OH$ (1/2 mol.), alcool (un poids égal à celui du camphre).

Le mélange est chauffé au bain-marie, au réfrigérant ascendant, pendant deux heures. Après ce temps, tout est dissous. On précipite par l'eau, on essore à la trompe, on lave à l'eau, puis on dessèche dans l'exsiccateur.

La camphoroxime obtenue fond à 116-117°; elle se dissout presque intégralement dans la soude caustique. Le rendement est de 92 0/0. Auwers (2), dans le procédé perfectionné qu'il a signalé cette année, renseigne un rendement de 75 0/0.

Le *chlorure de benzoyle* réagit aussi énergiquement avec le $ZnCl^2 2AzH^2OH$.

Le *benzoate d'éthyle*, après avoir été chauffé huit heures au bain-marie avec le sel et un peu d'alcool, n'a réagi que très faiblement; on peut le récupérer aux trois quarts après la réaction.

La *paraldéhyde*, Nœgeli l'a déjà signalé, je pense, est absolument indifférente. Ni l'action de la chaleur, ni le contact prolongé de plusieurs semaines, n'ont provoqué la moindre réaction.

Mais il est une série de corps qui, jusqu'à présent, n'ont pas encore fourni des dérivés de l'hydroxylamine, quoiqu'ils renferment des groupes $C=O$; ce sont les anhydrides des acides. L'exemple suivant montre qu'ils sont susceptibles de réagir.

Anhydride acétique et chlorure de zinc bihydroxylamine. — Lorsque l'on mélange ces deux corps à molécules égales, il se produit un vif dégagement de chaleur, et le tout se transforme en une masse pâteuse blanche. L'éther absolu n'enlève au produit de la réaction que de faibles quantités d'un corps qui reste, après évaporation du dissolvant, sous forme d'un sirop épais. Ce liquide sirupeux donne les réactions des acides hydroxamiques, c'est-à-

(1) *Berichte*, 1883, p. 2996.
(2) *Berichte*, 1889, p. 604-606.

dire qu'il colore le chlorure ferrique en rouge cerise et qu'il donne, avec la liqueur de Fehling, une coloration et un précipité verts.

Un essai de distillation de la partie principale de la matière, dans le vide, à 10 millimètres de pression, a donné lieu à une explosion violente.

Dans le cours des expériences, en novembre, est paru un travail de Hofmann (1) sur l'action de l'hydroxylamine sur l'acétamide. Hofmann, en faisant réagir ces deux corps, a obtenu l'acide acéthydroxamique $CH^3.C\begin{smallmatrix}\nearrow Az\text{-}OH \\ \searrow OH\end{smallmatrix}$. Cet acide cristallise facilement de la solution aqueuse avec une demi-molécule d'H^2O. Il donne toutes les réactions qualitatives du produit que nous avions entre les mains.

Nous avons alors utilisé la méthode indiquée par Hofmann pour isoler ce corps, c'est-à-dire que nous avons précipité le produit de la réaction par l'acétate de cuivre en excès; puis nous avons filtré et lavé le précipité vert à la trompe. Le sel cuivrique, mis en suspension dans l'alcool à 94°, a été décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré; le liquide, débarrassé du sulfure de cuivre par filtration, et après expulsion du H^2S par un courant d'acide carbonique, évaporé au bain-marie.

A la fin de l'évaporation, il est nécessaire de reprendre par un peu d'eau et de filtrer les quelques flocons de soufre qui se sont déposés.

Le liquide obtenu, placé à l'exsiccateur sur l'acide sulfurique, ne commence à cristalliser qu'après plusieurs jours. Nous en donnerons prochainement l'analyse élémentaire.

L'analyse du sel de cuivre a donné Cu 44,1 0/0. Ce sel absorbe de l'humidité, ce qui se constate facilement à la balance.

Il semble donc qu'il est constitué par l'anhydride de l'acéhydroxamate de cuivre de la formule

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}O\text{-}Cu\text{-}OH \\ >O \\ CH^3\text{-}C{=}Az\text{-}O\text{-}Cu\text{-}OH \end{matrix}.$$

Ce sel exige 43,86 de Cu 0/0.

Pour terminer, j'ajouterai que l'acide acétique pur donne, avec le $ZnCl^2.2AzH^2OH$, un produit présentant tous les caractères qualitatifs de l'acide acéhydroxamique.

(1) *Berl. Berichte*, 11 novembre 1889, p. 2854.

N° 7. — Sur la présence de l'acide borique dans les végétaux; par M. E. BECHI.

Le *Bulletin de la Société chimique* a publié récemment des extraits d'un mémoire de M. de Lippmann et d'un autre de M. Crampton [*Bull.* (3) t. 2, p. 251] qui ont trait à la présence du bore dans les végétaux.

Les auteurs donnent cette constatation comme un fait nouveau. Or, il y a longtemps déjà que j'ai signalé la présence du bore dans les végétaux qui croissent dans les terrains boracifères (*Acc. dei Lincei*, séance du 15 juin 1879). J'ai constaté que les cendres du hêtre de la forêt de Vallombreuse (Toscane) renferment jusqu'à 1/30,000ᵉ d'acide borique.

Je me propose de réunir dans un mémoire, que j'aurai l'honneur de présenter à la Société chimique, tous les faits que j'ai observés au sujet de la présence du bore dans le règne végétal, ainsi que dans les organes des animaux.

N° 8. — Sur une nouvelle classe de diacétones; par MM. A. BÉHAL et V. AUGER.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'éthylemalonyle sur la benzine, sur le toluène, nous avons signalé la présence de corps donnant naissance avec les alcalis à une solution rouge sang, et nous avons désigné provisoirement ces composés sous le nom d'acides à sels rouge.

Le toluène, le métaxylène, donnent, avec le chlorure de méthylmalonyle, naissance à ces acides à sels rouge; mais c'est surtout le métaxylène et le chlorure d'éthylmalonyle qui fournit le rendement maxima. C'est donc ce produit que nous avons étudié pour établir la constitution des corps de cette classe.

Ces composés doivent avoir entre eux un lien de parenté étroit, et nous pensons qu'on peut les considérer comme ayant un noyau fondamental identique.

Préparation. — On mélange 500 grammes de métaxylène et 80 grammes de chlorure d'éthylmalonyle, puis on ajoute, par portions de 20 grammes, du chlorure d'aluminium. La température s'élève d'elle-même à chaque addition et l'on observe un dégagement régulier d'acide chlorhydrique. Quand on a ajouté environ 160 grammes de chlorure d'aluminium, la réaction s'arrête à froid; on chauffe alors à 60-70° en agitant fréquemment. La réaction totale dure environ quatre heures. On verse la solution xylénique dans de l'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique, ou sur de

la glace. On décante la solution aqueuse, on lave à l'eau chlorhydrique puis à l'eau ordinaire, enfin, on agite vigoureusement et longtemps avec 300 grammes d'une solution de soude à 10 0/0. Celle-ci se colore en rouge sang. On décante la solution alcaline et on répète l'agitation avec de nouvelle lessive, tant que celle-ci se colore. On réunit les liqueurs sodiques. On les agite avec un peu d'éther plusieurs fois, jusqu'à ce que la solution alcaline soit bien limpide. On acidule alors avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à décoloration complète de la solution. On agite avec de l'éther, on le décante et on répète la même opération jusqu'à ce que la liqueur aqueuse soit claire. On réunit les liqueurs éthérées et on les évapore; par refroidissement, le liquide huileux cristallise lentement en fines aiguilles groupées autour d'un centre. On les délaye dans leur poids d'alcool à 95°. On essore à la trompe et on les fait recristalliser dans l'alcool.

On obtient ainsi un composé fusible à 63°, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool et la plupart des dissolvants organiques.

Les alcalis, l'ammoniaque, la chaux, la baryte, les carbonates alcalins, donnent une solution rouge sang.

Ces combinaisons alcalines que nous n'avons pu isoler à l'état de pureté sont insolubles dans les alcalis très concentrés; l'évaporation de ces solutions alcalines en sépare une portion de la base, et met une certaine quantité du composé organique en liberté.

Cependant, ce corps, dissous dans un alcali en solution aqueuse, n'est pas enlevé si l'on agite la solution avec de l'éther. L'alcool dissout très facilement le composé métallique rouge.

Le composé libre distille sans décomposition, sous 20 millimètres, vers 182°.

Il répond à la formule $C^{13}H^{14}O^{2}$.

	I.	II.
Substance (1)	0,3426	0,1713
CO^2	0,9735	0,4830
H^2O	0,2172	0,1130

	I.	II.	Théorie pour $C^{13}H^{14}O^{2}$.
C 0/0	77.49	76.89	77.20
H 0/0	7.04	7.32	6.93

Le rendement est d'environ 30 grammes, ce qui fait 31 0/0 du chiffre théorique.

(1) Ces analyses ont été faites sur des substances provenant d'opérations différentes.

Ce composé peut être considéré comme la méthyléthyltétrahydrométanaphtoquinone.

Il prend naissance dans la réaction que l'on peut écrire en deux phases :

$$C_6H_4(CH^3)(CH^3) + COCl\text{-}\underset{C^2H^5}{CH}\text{-}COCl = HCl + C_6H_3(CH^3)(CH^3)\text{-}CO - \underset{C^2H^5}{CH}\text{-}COCl$$

$$C_6H_3(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}COCl(CH^3) = HCl + C_6H_3(CH^3)\text{-}CO\text{-}CH(C^2H^5)\text{-}CO\text{-}CH^2$$

Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici s'expliquent au moyen de ces schémas, mais ne le démontrent pas d'une façon irrévocable.

Nous ne donnons cette constitution que comme provisoire et pour aider à l'intelligence de ce qui suit.

Le corps possède deux fonctions cétoniques. On obtient en effet une dioxime. Pour cela, on dissout 3 grammes de la diacétone dans 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, on ajoute 5 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis 8 grammes d'acétate de soude. On chauffe au bain-marie à l'ébullition de l'eau deux heures, on laisse refroidir, on essore à la trompe; le résidu solide est traité par 5 fois son poids d'eau bouillante dans laquelle l'oxime est insoluble; on la fait recristalliser dans l'acide acétique cristallisable.

Ce composé forme de fines aiguilles réunies en fascines, il noircit à partir de 200° et fond vers 235°.

	I.	II.
Substance....................	0,1786	0,2572

	I.	II.	Théorie pour $C^{13}H^{14}(AzOH)^2$.
Az 0/0...............	11.30	11.94	12.06

Cette oxime est soluble dans les alcalis et les acides.

La diacétone hydratée au moyen de l'eau de baryte donne, chose remarquable, un acide monobasique renfermant le même nombre d'atomes de carbone.

On réalise l'opération de la façon suivante :

On chauffe pendant quatre à six heures en tubes scellés à 195-200° un gramme de diacétone avec 20 centimètres cubes d'eau de baryte saturée à froid.

A l'ouverture des tubes, il n'y a pas de pression; le liquide, primitivement rouge sang, est presque incolore. On filtre la solution et on traite par l'acide carbonique, puis on évapore le liquide; par refroidissement, il cristallise un sel de baryte en longues aiguilles feutrées, si la cristallisation a été rapide; en prismes réunis autour d'un centre, si elle a été lente.

L'hydratation de l'acétone est presque intégrale; il ne se forme qu'une trace de carbonate et une très minime quantité d'un produit qui est probablement la propylxylylcétone.

Le sel de baryum est assez soluble dans l'eau; séché à 100°, l'analyse donne :

Substance	0,2464
$BaSO^4$	0,0966

		Théorie pour $(C^{12}H^{13}O^3)^2Ba$.
$BaSO^4$ 0/0	39.20	»
Ba 0/0	23.04	23.82

Traité par l'acide chlorhydrique en solution aqueuse, ce sel laisse précipiter un acide huileux. Cet acide, enlevé au moyen de l'éther, se présente lorsqu'on évapore ce véhicule sous forme d'un sirop très épais. On peut cependant le faire cristalliser. Il suffit pour cela de le dissoudre à froid dans le moins possible d'acide acétique cristallisable et de laisser évaporer le solvant soit à l'air libre, soit sur un alcali. Dans ces conditions, on obtient des prismes atteignant facilement un centimètre de longueur se disposant autour d'un centre.

Cet acide donne à l'analyse :

Substance	0,4064
CO^2	1,0606
H^2O	0,2740

		Théorie pour $C^{12}H^{14}O^3$.
C 0/0	70.98	70.90
H 0/0	7.49	7.27

Il fond à 73-74°. Il est très peu soluble dans l'eau. Il se dépose sous forme huileuse, si on le précipite de ses sels. Chauffé, il possède une odeur très manifeste de céleri.

Il répond vraisemblablement à l'une des formules suivantes :

$$CH^3C^6H^3{<}^{CH^2.COOH}_{CO.C^3H^7} \quad \text{ou} \quad CH^3C^6H^3{<}^{CH^2.CO.C^3H^7}_{COOH}.$$

La constitution est établie par son oxydation, il donne en effet

les mêmes produits que la diacétone dont il dérive, c'est-à-dire de l'acide propionique et de l'acide méthylcarboxylphénylacétique.

Tétracétones. — Si on ajoute à une solution alcaline de la diacétone goutte à goutte une solution de ferricyanure de potassium jusqu'à décoloration, on observe à la première goutte la formation d'un précipité qui va en augmentant. On le sépare, on le fait recristalliser dans l'alcool absolu, on obtient ainsi des petits cristaux à aspect très brillant, fusibles à 182°. Ces cristaux ne sont autre chose qu'une tétracétone. C'est l'hydrogène acide de la diacétone qui est enlevé par oxydation.

Substance	0,2196
CO^2	0,6262
H^2O	0,1288

		Théorie pour $C^{26}H^{26}O^4$.
C 0/0	77.76	77.61
H 0/0	6.52	6.46

Si, au lieu d'opérer avec le ferricyanure, on réalise l'oxydation par l'acide chromique, on obtient de l'acide propionique et de l'acide méthylcarboxylphénylacétique.

On met dans un ballon 5 grammes de la diacétone, 150 grammes d'eau, 3 grammes d'acide chromique, puis 5 grammes de SO^4H^2 préalablement diluée. On chauffe à reflux. La teinte vert pur apparaît rapidement. On distille, il passe du liquide acide et un peu de diacétone non attaquée. Le résidu étant visqueux, on l'étend d'eau, on ajoute de nouveau 3 grammes d'acide chromique et 5 grammes SO^4H^2. On chauffe comme précédemment, on distille et on réunit les liqueurs acides, on neutralise par la baryte. On précipite, l'excèsde baryte pur CO^2 on évapore, et on fait cristalliser.

Le sel de baryte, séché à 100°, montre que c'est du propionate.

Substance	0,2680
$BaSO^4$	0,2240

		Théorie pour $(C^3H^5O^2)Ba$.
$BaSO^4$ 0/0	83.58	»
Ba 0/0	49.05	48.41

Le résidu du ballon, oxydé une troisième fois, cristallise par refroidissement. On essore les cristaux à la trompe, on les lave avec un peu d'eau et on les dissout dans l'alcool.

On obtient ainsi de fines aiguilles d'un corps qui fond vers 178°

Cet acide se décompose vers son point de fusion, il perd de l'acide carbonique et donne alors de l'acide diméthylbenzoïque ou de l'acide méthylphénylacétique.

Ce composé fond à 113-114°. Il se sublime facilement vers 200°, il bout sous la pression ordinaire sans altération, il donne un sel de baryte anhydre presque insoluble dans l'eau.

L'acide qui lui donne naissance répond à la formule

$$CH^3.C^6H^3<\begin{matrix}CH^2COOH\\COOH\end{matrix};$$

titré au moyen d'une solution de potasse et d'acide sulfurique, on a trouvé que 0,5368 de substances correspondent à 58 divisions d'une solution sulfurique normale, ce qui fait que 100 grammes de substance représentent 52gr,94 de SO^4H^2; la théorie demande 53gr,84.

L'acide libre est soluble dans l'eau bouillante d'où il cristallise par refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier véhicule l'enlève à l'eau et l'abandonne sous forme de fines aiguilles.

L'analyse donne :

Substance	0,1594
CO^2	0,3628
H^2O	0,0775

		Théorie pour $C^{10}H^{10}O^4$.
C 0/0	62.00	61.85
H 0/0	5.39	5.15

La diacétone peut remplacer son hydrogène acide par un résidu d'alcool, et les composés ainsi obtenus ne donnent plus la réaction caractéristique avec les alcalis ; ceci nous montre que c'est cet atome d'hydrogène qui est l'élément actif de la coloration, et ce que l'on peut considérer commele chromogène, ce que l'on peut formuler ainsi :

Un atome d'hydrogène fixé à un carbone tertiaire situé entre deux groupes cétoniques appartenant à une chaîne fermée est un chromogène; les alcalis, les carbonates alcalins en sont les chromophores.

On obtient facilement le dérivé éthylé de la façon suivante. On dissout dans 20 centimètres cubes d'alcool absolu 0,3 de sodium, on ajoute 2 grammes de diacétone, puis, la dissolution opérée, on ajoute 3 grammes d'iodure d'éthyle. On chauffe à reflux pendant

deux heures, on évapore jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'alcool, puis on distille dans le vide, on obtient ainsi un composé liquide bouillant de 198 à 200° sous 20 millimètres.

Le métaxylène réagit sur le chlorure de l'acide méthylmalonique pour donner entre autres produits une diacétone du même type que la précédente.

Celle-ci fond à 95°.

	I.	II.
Substance..................	0,1195	0,1310
CO^2..........................	0,5560	0,6474
H^2O........................	0,1195	0,1310

	I.	II.	Théorie pour $C^{12}H^{12}O^2$:
C 0/0................	77.09	76.86	76.59
H 0/0................	6.69	6.33	6.38

Elle est insoluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool que la diacétone obtenue avec le métaxylène, et, par oxydation au moyen du ferricyanure donne naissance à une tétracétone.

Ces diacétones fonctionnent vis-à-vis des alcalis et des acides comme la phtaléine du phénol et peuvent la remplacer dans la titration des acides ou des bases.

Nous essayons de passer de ces composés à la naphtaline ou à un de ses dérivés; ce qui serait une confirmation de la formule que nous avons proposée.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur la polymérisation des nitriles (III). **Sur le cyanure de méthyle dimoléculaire; R. HOLTZWART** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 230-245]. — L'auteur a déjà indiqué dans une note préliminaire [*Bull.* (3), t. **1**, p. 733] la préparation de quelques-unes des propriétés du cyanométhane dimoléculaire. Il donne à ce composé le nom d'*imidoacétylcyanométhane*, et lui attribue la constitution

$$CH^3\text{-}C(AzH)\text{-}CH^2\text{-}CAz.$$

Traité par le sodium et l'alcool, l'imido-acétylcyanométhane se dédouble avec formation d'éthylamine et d'ammoniaque.

Traité par le chlorure d'acétyle en présence d'éther, il donne un précipité blanc ayant pour formule $(C^4H^6Az^2)^2C^2H^3OCl$, qui se décompose par l'action de l'eau avec formation d'un nouveau produit de la formule $C^8H^9Az^3$. Ce dernier cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles blanches, fusibles à 222-223°. L'auteur lui attribue la constitution

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CAz \\ | \\ AzH \\ | \\ CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CAz \end{array} .$$

L'imido-acétylcyanométhane se dissout avec dégagement de chaleur dans l'acide chlorhydrique concentré ; le produit laisse bientôt déposer du sel ammoniac, et abandonne à l'éther de la cyanacétone, qu'on peut isoler à l'état de dérivé hydrazinique $CH^3\text{-}C(Az^2H.C^6H^5)\text{-}CH^2\text{-}CH^3$.

L'eau bouillante dédouble le cyanométhane dimoléculaire en donnant de l'ammoniaque, un peu d'acide cyanhydrique et de cyanacétone, et un composé cristallisé, peu soluble, ayant pour formule $C^8H^8Az^2O$, et pour constitution

$$\begin{array}{c} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CAz \\ | \\ O \\ | \\ CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CAz \end{array} .$$

Ce corps se décompose sans fondre au-dessus de 230°. Traité dans un appareil à reflux par le perchlorure de phosphore, il donne de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et un composé qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 174-175° et répond à la formule $C^8H^6Az^2$.

Imidobenzoylcyanométhane $C^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}CH^2.CH^3$. — On traite par le sodium un mélange de 2 molécules de cyanure de méthyle et de 1 molécule de cyanure de phényle en solution dans l'éther ; le précipité cristallin ainsi obtenu est traité par l'eau : il se produit une huile qui ne tarde pas à cristalliser ; après quelques cristallisations dans l'éther de pétrole, on obtient de fines aiguilles blanches, fusibles à 86° et répondant à la formule ci-dessus.

Cyanométhine. — L'auteur l'a reproduite en chauffant à 140° en tube scellé un mélange de cyanure de méthyle et du produit brut de l'action du sodium sur une solution éthérée de cyanure de méthyle. AD. F.

Sur la polymérisation de quelques nitriles (IV) ; **R. WACHE** [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 245-262]. — *Cyanure de propyle dimoléculaire* $C^3H^7\text{-}C(AzH)\text{-}C^3H^6.CAz$. — On obtient ce composé par la méthode déjà indiquée à propos du cyanure de méthyle, en traitant par le sodium une solution éthérée de cyanure de propyle. C'est une huile épaisse, jaunâtre, bouillant à 279°-280° (non corr.).

Lorsqu'on chauffe la combinaison sodique de ce cyanure de propyle dimoléculaire avec du cyanure de propyle à 180°, on obtient de la *cyanopropine* $C^{12}H^{21}Az^3$ (déjà décrite, *Bull.*, t. **50**, p. 295).

Si l'on substitue le cyanure d'éthyle au cyanure de propyle dans cette dernière préparation, on obtient la *cyanodiéthylpropine* ou *amidotriéthylmiazine* $C^2H^5\text{-}C\begin{array}{l}\diagup Az\text{-}C\text{-}C^2H^5 \\ \\ \diagdown Az\text{-}C\text{-}AzH^2\end{array}\!\!\!\!\!\!>C.C^2H^5$. Ce composé cristallise dans l'alcool bouillant en prismes d'aspect clinorhombique, fusibles à 183-184°, très solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu solubles dans l'eau. Chauffé en tube scellé à 170° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il donne du sel ammoniac et de l'*oxytriéthylmiazine* $C^{10}H^{15}Az^2(OH)$, aiguilles soyeuses, fusibles à 144°. Ce dernier composé fournit, par le nitrate d'argent ammoniacal, un précipité blanc caséeux renfermant $C^{10}H^{15}Az^2OAg$.

Capronitrile dimoléculaire (*imidocaproylcapronitrile*)

$$C^5H^{11}\text{-}C(AzH)\text{-}C^5H^{10}\text{-}CAz.$$

On l'obtient par l'action du sodium sur une solution éthérée de capronitrile : c'est un sirop jaunâtre, bouillant vers 245° sous une pression de 20 millimètres. Chauffé pendant quelques heures à 150° avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce composé se convertit en diiso-amylcétone $C^5H^{11}\text{-}CO\text{-}C^5H^{11}$; il se produit en même temps du sel ammoniac et de l'acide carbonique.

Cyanodiphénylbenzyline $C^{22}H^{17}Az^3$. — L'action du sodium sur une solution éthérée de cyanure de benzyle fournit, pourvu que l'on opère avec certaines précautions, la combinaison sodique du cyanure de benzyle dimoléculaire : il n'a pas été possible de régénérer de cette combinaison le cyanure de benzyle dimoléculaire lui-même ; mais en la chauffant à 170-180° avec du cyanure de phényle, on l'a transformée en cyanodiphénylbenzyline, ou amidotriphénylmiazine $C^6H^5.C\begin{array}{l}\diagup Az\text{-}C.C^6H^5 \\ \\ \diagdown Az\text{-}C.AzH^2\end{array}\!\!\!\!\!\!>C.C^6H^5$. Cette base cristallise en fines aiguilles brillantes, fusibles à 175° ; elle donne un chlorhydrate $C^{22}H^{17}Az^3.HCl$.

Chauffée à 170° avec de l'acide chlorhydrique concentré, la cyanodiphénylbenzyline se convertit en *oxytriphénylmiazine*

$$C^6H^5.C\begin{cases} Az\text{-}C.C^6H^5 \\ \quad\quad > C.C^6H^5 \\ Az\text{-}C.OH \end{cases}$$

, fines aiguilles blanches, fusibles au-dessus de 340°.

Cyanobenzyline $C^{24}H^{21}Az^3$. — On l'obtient en chauffant à 180° la combinaison sodique du cyanure de benzyle dimoléculaire avec du cyanure de benzyle. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fusibles à 106°; son *chlorhydrate* est amorphe; son *chloroplatinate* cristallise en beaux prismes d'un jaune foncé, renfermant $(C^{24}H^{21}Az^3.HCl)^2PtCl^4$.

Un autre procédé pour préparer la cyanobenzyline avec de bons rendements consiste à chauffer à 170-180° un mélange de cyanure de benzyle et d'éthylate de sodium.

Chauffée à 170-180° avec de l'acide chlorhydrique concentré, la cyanobenzyline donne du sel ammoniac et de l'*oxyphényldibenzylmiazine*

$$C^6H^5.CH^2.C\begin{cases} Az\text{-}C.CH^2.C^6H^5 \\ \quad\quad > C.C^6H^5 \\ Az\text{-}C.OH \end{cases}$$

; ce dernier composé cristallise en fines aiguilles blanches et brillantes, fusibles à 180° (non corr.). On peut aussi l'obtenir en traitant par l'acide azoteux une solution acétique de cyanobenzyline. L'oxyphényldibenzylmiazine, chauffée avec cinq fois son poids d'anhydride acétique, fournit un dérivé monoacétylé, en petites aiguilles blanches, fusibles à 84-85°.

Cyanure de benzoyle dimoléculaire. — On l'obtient par l'action du sodium sur un mélange de cyanure de benzoyle et d'éther, maintenu en ébullition. La réaction terminée, on traite le produit par l'eau et on épuise la solution aqueuse par l'éther. On obtient des aiguilles brillantes, fusibles à 95°, et renfermant $C^{18}H^{10}Az^2O^2$. AD. F.

Constitution chimique de la cyanéthine; nouvelles recherches sur cette base et sur ses dérivés; E. de MEYER [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 262-283]. — En faisant réagir molécule à molécule la propionamidine sur l'éther propionylpropionique, l'auteur a obtenu l'oxyméthyldiéthylmiazine suivant l'équation

$$C^2H^5\text{-}C\begin{cases} AzH^2 \\ AzH \end{cases} + \begin{matrix} C^2H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH\text{-}CH^3 \\ | \\ CO^2.C^2H^5 \end{matrix} = H^2O + C^2H^6O + C^2H^5\text{-}C\begin{cases} Az\text{-}C.C^2H^5 \\ \quad\quad > C.CH^3. \\ Az\text{-}C.OH \end{cases}$$

Or ce composé est identique avec la base oxygénée que l'on obtient en traitant la cyanéthine par l'acide chlorhydrique. (Voir, *Bull.*, t. **36**, p. 332.) Il résulte de là que la cyanéthine est l'amidométhyldiéthylmiazine.

De même, la base oxygénée dérivée de la cyanométhine (*Bull.*, t. **39**, p. 676) est identique avec la diméthyloxypyrimidine de Pinner, ou oxydiméthylmiazine. Il résulte de là que la cyanométhine est l'amidodiméthylmiazine.

On peut par analogie étendre ces formules de structure aux autres cyanalkines et les envisager comme des amidomiazines alcoylées.

Les dérivés alcooliques de l'oxyméthyldiéthylmiazine présentent vis-à-vis de ce corps les mêmes relations que les dérivés alcooliques des oxyquinoléines ou des oxypyridines vis-à-vis de ces dernières. Ainsi, la méthyloxybase de la cyanéthine (méthyloxycyanoconicine) se produit par transposition moléculaire lorsqu'on chauffe à 260-270° la méthoxyméthyldiéthylmiazine ; cette transformation est tout à fait comparable à la transformation par la chaleur de la méthoxyquinaldine en méthyquinaldone (ou méthaciquinaldine). On peut donc admettre par analogie que cette méthyloxybase renferme un groupe méthyle uni à l'azote, et l'appeler, en lui appliquant la nomenclature de Widman, méthaciméthyldiéthylmiazine.

L'analogie entre les deux ordres de dérivés est mise en évidence par les formules suivantes :

```
       ,Az-C.CH3                    CH3
C6H4<       |                        |
       `C—CH               C6H4<,Az-C.CH3
        |                       `C—CH
       OCH3                      ||
                                 O
```

Méthoxyquinaldine.

Méthylquinaldine ou méthaciquinaldone.

```
          ,Az-C.C2H5                    CH3
C2H5-C<          >C.CH3                  |
          `Az-C.OCH3           C2H5-C<,Az-C.C2H5
                                        >C.CH3
                                     `Az-C=O
```

Méthoxyméthyldiéthylmiazine.

Méthaciméthyldiéthylmiazine.

Cette constitution de la méthaciméthyldiéthylmiazine résulte encore de son oxydation par le permanganate de potassium, qui donne naissance à de la méthylamine.

Phénylcyanéthine. — Le corps décrit autrefois (*loc. cit.*) sous le nom de chlorocyanoconicine prend aujourd'hui le nom de

chlorométhyldiéthylmiazine. Chauffé à 220° avec de l'aniline et un peu d'alcool, il se convertit en phénylcyanéthine, ou phénylamidométhyldiéthylmiazine $C^2H^5-C\left\langle\begin{matrix} Az-C.C^2H^5 \\ \quad >C.CH^3 \\ Az-C.AzH.C^6H^5 \end{matrix}\right.$. Pour isoler ce produit, on reprend la masse par l'eau et on précipite par l'ammoniaque. La nouvelle base cristallise en fines aiguilles, fusibles à 99°, très solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme.

Elle fournit un chlorhydrate cristallisé en prismes transparents; le chloroplatinate $[C^9H^{13}Az^2(AzH.C^6H^5)HCl]^2PtCl^4$ est un précipité formé de petites aiguilles jaunes très fines.

Phtalylcyanéthine $C^9H^{13}Az^2.Az(CO)^2C^6H^4$. — C'est le produit de la fusion de la cyanéthine avec l'anhydride phtalique; ce corps cristallise dans l'éther en aiguilles blanches, fusibles à 127-128°.

Corps $C^9H^{12}Az^4O^5$. — Lorsqu'on soumet la cyanéthine en solution acétique à l'action de l'acide azoteux en opérant à chaud, il ne se produit plus d'oxycyanoconicine comme lorsqu'on opère à froid. Le produit de la réaction est un *nitrosate d'oxyméthyldiéthylmiazine*. Pour l'isoler, on verse le produit brut dans l'eau, et on purifie par dissolution dans la soude très diluée, précipitation par l'acide chlorhydrique faible et cristallisation dans la benzine. On obtient finalement de belles lamelles brillantes, fusibles à 136°.

Traité en solution alcaline par l'amalgame de sodium, ce nitrosate perd un atome d'azote à l'état d'ammoniaque; la réaction terminée, on acidule par l'acide chlorhydrique et on fait recristalliser le précipité ainsi obtenu dans l'alcool faible : le nouveau corps se présente en aiguilles brillantes, fusibles à 205° et ayant pour formule $C^9H^{13}Az^3O^2$.

Il fonctionne comme acide faible, et donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité renfermant $C^9H^{12}Az^3O^2Ag$. Traité par l'acide iodhydrique fumant, il se convertit en oxyméthyldiéthylmiazine. On doit donc l'envisager comme un dérivé isonitrosé (ou oximidé) $C^9H^{11}(AzOH)Az^2OH$. On peut d'ailleurs le préparer par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le nitrosate précédent; et inversement, traité par l'acide azoteux, il régénère ce nitrosate.

La phénylhydrazone correspondante $C^9H^{11}(Az^2HC^6H^5)Az^2OH$ cristallise en prismes jaunes, fusibles au-dessus de 275°; on l'obtient par l'action du chlorhydrate de phénylhydrazine sur le nitrosate précédent.

AD. F.

Oxydation de l'acide érucique par le permanganate de potassium en solution alcaline ; L. URWANZOFF (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 334-339). — L'acide érutique, oxydé à froid par le permanganate de potassium en solution alcaline, fournit de l'*acide dioxybéhénique* $C^{22}H^{44}O^{4}$.

On isole ce dernier en acidulant par l'acide sulfurique le produit de la réaction, et on le purifie par quelques cristallisations dans l'alcool.

L'acide dioxybéhénique forme des aiguilles blanches microscopiques; il fond à 127° et se solidifie par refroidissement à 115°.

Le sel sodique $C^{22}H^{43}O^{4}Na$ peut être obtenu par cristallisation dans l'alcool ; sa solution alcoolique fournit par double décomposition avec les sels métalliques des précipités répondant aux formules $(C^{22}H^{43}O^{4})^{2}Ca$, $(C^{22}H^{43}O^{4})^{2}Ba$, $(C^{22}H^{43}O^{4})^{2}Zn$, $(C^{22}H^{43}O^{4})^{2}Cu$, $C^{22}H^{43}O^{4}Ag$.

Traité par l'acide iodhydrique et le triiodure de phosphore, d'abord à la température ordinaire, puis au bain-marie, l'acide dioxybéhénique se convertit en *acide iodobéhénique* $C^{22}H^{43}IO^{2}$, sirop épais, jaunâtre, soluble dans l'éther. Réduit par le zinc et l'acide chlorhydrique en présence d'alcool, ce dernier donne de l'acide béhénique fusible à 74-76°. AD. F.

Sur l'oxydation des acides gras non saturés au moyen du permanganate de potassium (III); **A. GRÜSSNER** et **K. HAZURA** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 196-200). — L'*acide brassidique* $C^{22}H^{42}O^{2}$, oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, à la température de 80°, fournit l'*acide isodioxybéhénique* $C^{22}H^{42}O^{2}(OH)^{2}$. Celui-ci cristallise en lamelles microscopiques, orthorhombiques, fusibles à 98-99°, insolubles dans l'eau, l'éther de pétrole, peu solubles dans l'éther et dans l'alcool froid, assez solubles à chaud dans la benzine, le chloroforme, le toluène, l'acide acétique, très solubles dans l'alcool chaud.

Le sel de potassium cristallise en aiguilles microscopiques, solubles dans l'eau chaude.

L'*acide ricinélaïdique* $C^{18}H^{33}O^{2}(OH)$ fournit, par oxydation au moyen du permanganate à la température ordinaire, de l'acide *β-isotrioxystéarique* $C^{18}H^{33}O^{2}(OH)^{3}$. Ce dernier forme des prismes orthorhombiques, fusibles à 114-115°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, la benzine, le toluène, le chloroforme, l'éther, l'éther de pétrole, assez solubles dans l'acide acétique et dans l'alcool. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisables. AD. F.

Sur les acides oléiques siccatifs (VIII); **K. HAZURA** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 190-196). — Ce mémoire est consacré à l'étude de l'huile de tournesol.

L'huile est saponifiée par la potasse alcoolique; les sels potassiques ont été transformés en sels de plomb, et ces derniers épuisés par l'éther. Les sels plombiques, solubles dans l'éther, ont été décomposés par l'acide sulfurique, et les acides liquides ainsi obtenus, soumis, d'une part à l'oxydation par le permanganate, d'autre part à l'action du brome.

L'oxydation par le permanganate a fourni : de l'*acide sativique* $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$, de l'*acide dioxystéarique* $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$ et un peu d'*acide azélaïque* $C^{9}H^{16}O^{4}$.

L'action du brome a donné du *tétrabromure d'acide linolique* $C^{18}H^{32}O^{2}Br^{4}$.

L'auteur conclut des faits qui précèdent que l'huile de tournesol est formée pour la majeure partie par des glycérides des acides linolique $C^{18}H^{32}O^{2}$ et oléique $C^{18}H^{34}O^{2}$. AD. F.

Combinaisons de la phénylhydrazine avec les sucres (V); **E. FISCHER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 87). — Comme l'auteur l'a annoncé antérieurement (3e série, t. **1**, p. 808), l'acide chlorhydrique concentré transforme les osazones en phénylhydrazine et en produits d'oxydation du sucre qui renferment le groupe COH.CO, et pour lesquels l'auteur propose le nom général d'*osones*.

Avec le glucose en particulier, on obtient une *glucosone* qui se comporte avec les hydrazines primaires et secondaires et avec les o.-diamines aromatiques comme le glyoxal. De plus, le zinc en poudre et l'acide acétique la réduisent en donnant du lévulose, ce qui permet, cette réaction étant à peu près générale, de revenir des osazones aux sucres. La réaction s'applique bien aux osazones des glucose, galactose, sorbite, lactose, maltose, α et β-acrose, formose, arabinose, isodulcite; elle n'a pu être opérée avec l'érythrosazone et la glycérosazone; elle ne réussit pas davantage avec la glyoxalphénylosazone ni avec les osazones des acides acétoniques.

Glucosone. — On dissout à la température ordinaire 10 grammes de phénylglucosazone en poudre fine dans 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré, de densité 1,19. On chauffe à 40° pendant une minute, en s'élevant rapidement jusqu'à cette température, puis on refroidit à 25°, et on laisse à cette température pendant cinq à dix minutes; on refroidit ensuite pendant un quart d'heure

dans un mélange réfrigérant, et on sépare par filtration à la trompe le chlorhydrate de phénylhydrazine qui s'est déposé ; on le lave avec une petite quantité d'acide chlorhydrique concentré. La liqueur filtrée, amenée à un litre, est exactement neutralisée par le carbonate de plomb et filtrée de nouveau. On peut doser la glucosone en la précipitant par la phénylhydrazine ; la teneur s'élève à 50 0/0 du rendement théorique, c'est-à-dire à $2^{gr},5$.

Pour isoler la glucosone, on profite de l'insolubilité de sa combinaison plombique. On refroidit le liquide à 0°, et on ajoute, en agitant fortement, de l'eau de baryte jusqu'à ce que la coloration vire au jaune et que l'alcalinité soit persistante. La glucosone est entraînée avec l'hydrate de plomb à l'état de précipité peu coloré, ne renfermant pas de chlore lorsque l'opération a été bien conduite. A ce précipité bien lavé on ajoute 60 centimètres cubes d'eau et 2 à 3 grammes d'acide sulfurique légèrement étendu d'eau. On élimine l'excès d'acide sulfurique par le carbonate de baryum, on filtre et on décolore le liquide par le noir animal. En concentrant dans le vide à moitié du volume primitif, on obtient un précipité de carbonate de baryum qui était dissous à l'état de bicarbonate. Le liquide filtré peut servir aux opérations qui seront décrites plus loin : si on veut en isoler la glucosone, on le concentre au bain-marie dans le vide, à une température aussi basse que possible ; en dissolvant le résidu dans l'alcool absolu et chassant l'alcool dans le vide, on obtient un sirop incolore, qui se prend en masse par le refroidissement, mais que l'auteur n'a pu faire cristalliser. L'éther produit dans la solution dans l'alcool absolu un précipité floconneux blanc amorphe.

La glucosone est faiblement lévogyre ; elle réduit fortement la liqueur de Fehling ; elle ne fermente pas en présence de la levure de bière. Traitée par les alcalis ou les terres alcalines étendues, en particulier par l'eau de chaux, elle fournit, entre autres produits, un sel soluble, qui est probablement du gluconate de calcium. Elle se combine, comme les sucres, avec l'acide cyanhydrique.

La glucosone se combine avec l'acétate de phénylhydrazine ; elle donne à 60° un précipité immédiat de phénylglucosazone ; elle se combine également avec les hydrazines secondaires, par exemple avec la méthylphénylhydrazine.

Glucosone-méthylphénylhydrazone $C^6H^{16}O^5{=}Az{-}Az(CH^3){-}C^6H^5$. — Ce corps s'obtient en traitant à froid 1 partie de glucosone dissoute dans 10 parties d'alcool absolu, par 1 partie de méthylphénylhydrazine. Des cristaux jaunes commencent à se précipiter au bout d'une demi-heure ; par cristallisation dans l'eau chaude ou

dans l'alcool, on obtient des lamelles presque incolores, fusibles à 171°, se décomposant à une température légèrement supérieure. Les acides forts scindent ce corps en ses composants.

Avec la diphénylhydrazine, on obtient un composé analogue. La combinaison avec la phénylhydrazine semble beaucoup moins stable ; elle est plus soluble, et se transforme très facilement en osazone.

Méthylphénylglucosazone.— Cette combinaison, qui n'a pu être obtenue directement avec le glucose, s'obtient facilement en traitant à froid ou mieux à 70° la glucosone, dissoute dans dix fois son poids d'eau, par un excès de méthylphénylhydrazine, dissoute dans l'acide acétique étendu. On obtient des aiguilles rouge foncé, qui, purifiées par cristallisation dans la benzine chaude, fondent à 152° en se décomposant. Ce corps est presque insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool et la benzine. L'acide chlorhydrique fumant le sépare en ses composants, glucosone et méthylphénylhydrazine. L'auteur lui attribue la constitution suivante :

$$\begin{array}{l} CH^2(OH)\text{-}(CHOH)^3\text{-}C\text{—}CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \| \quad \| \\ C^6H^5\text{-}(CH^3)\text{-}Az\text{-}Az\text{-}Az\text{-}Az(CH^3)\text{-}C^6H^5 \end{array}$$

Combinaison de la glucosone avec l'o.-toluylènediamine. — Si l'on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie une solution aqueuse de glucosone avec une solution d'o.-toluylènediamine, sans addition d'acide, il se sépare une masse cristalline, formée de fines aiguilles presque incolores, qui sont souvent réunies en boules lorsqu'on les fait recristalliser dans l'eau chaude ; elles répondent à la formule $C^{13}H^{16}Az^2O^4$, se colorent fortement vers 180° et se décomposent un peu plus haut.

Ce corps est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu ; l'ammoniaque le précipite de sa solution. L'auteur lui assigne le nom d'*anhydrogluco-m.-p.-diamidotoluène;* il a une constitution analogue à celle du produit obtenu avec le glucose et l'o.-phénylènediamine par Griess et Harrow (t. **49**, p. 263 et 974).

Furfurol dérivé de la glucosone. — Comme un grand nombre d'hydrates de carbone, la glucosone, chauffée en solution aqueuse pendant plusieurs heures à 140°, dans un tube scellé, fournit du furfurol, décelable par la coloration de l'acétate d'aniline, et par la combinaison qu'il donne avec la phénylhydrazine.

Acide lévulique dérivé de la glucosone. — Traitée par l'acide chlorhydrique, la glucosone donne, comme le dextrose, des produits humiques, de l'acide carbonique et de l'acide *lévulique ;* avec

2 grammes de glucosone on obtient 0gr,025 de lévulate d'argent cristallisé.

Réduction de la glucosone. — On ne peut opérer la réduction en solution alcaline, l'alcali détruisant la glucosone. Avec le zinc en poudre et l'acide acétique, on obtient comme produit principal du lévulose. On chauffe pendant une heure au bain-marie 1 partie de glucosone avec 50 parties d'eau, 10 parties de poudre de zinc, 3 parties d'acide acétique concentré. On élimine le zinc par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on concentre dans le vide. On dissout le sirop obtenu dans l'alcool absolu, on le reprécipite par l'addition d'éther; il présente toutes les propriétés du lévulose, entre autres celle de donner de la mannite lorsqu'on le traite par l'amalgame de sodium.

On voit qu'il y a là un moyen de passer facilement des osazones aux sucres, moyen qui sera utilisé dans le mémoire qui suit : d'une manière générale le zinc et l'acide acétique semblent particulièrement recommandables pour opérer la transformation du groupe CO-CO en groupe CO-CH(OH).

Galactosone. — On dissout à froid la phénylgalactosazone dans 10 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant; au bout d'une demi-heure on refroidit fortement la liqueur et on sépare par filtration le chlorhydrate de phénylhydrazine formé. On étend d'eau, on neutralise par le carbonate de plomb et on filtre. La liqueur filtrée renferme la galactosone, qu'on isole comme la glucosone.

Rhamnosone. — On porte rapidement à 45° la phénylrhamnosazone avec de l'acide chlorhydrique; on refroidit à 35°, puis, au bout de deux minutes, à 25°. Au bout de cinq minutes, on refroidit fortement, on filtre, on étend d'eau, on neutralise par le carbonate de plomb. La liqueur filtrée renferme la rhamnosone. A. FB.

Recherches synthétiques dans la série des sucres; (III). **E. FISCHER** et **J. TAFEL.** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 97; *Bull.*, t. **49**, p. 359 et 972). — Les procédés que les auteurs ont indiqués antérieurement pour la préparation de l'α-acrose donnent des rendements très faibles. Ils appliquent dans le nouveau mémoire la méthode employée dans les pages qui précèdent. L'acide chlorhydrique transforme l'α-acrosazone en un corps présentant toutes les propriétés de la glucosone, l'α-acrosone, qui, réduit par le zinc et l'acide acétique, fournit un sucre fermentescible, doué de toutes les propriétés des sucres naturels.

α-Acrosone. — On chauffe rapidement à 45° 1 partie d'α-acrosazone en poudre fine avec 20 parties d'acide chlorhydrique concen-

tré (d = 1,19) ; au bout d'une minute on refroidit à 25°. Cinq ou dix minutes plus tard tout le chlorhydrate de phénylhydrazine s'est déposé ; on refroidit fortement, on filtre, on étend la liqueur filtrée de 7 fois son volume d'eau, et on la neutralise par le carbonate de plomb. Le reste de l'opération est conduit comme pour la préparation de la glucosone décrite dans le mémoire qui précède.

Comme la glucosone, l'α-acrosone se combine avec l'o.-toluylènediamine, en donnant de fines aiguilles qui se décomposent à 180-185°.

Chauffée en solution aqueuse, à 140°, dans un tube scellé, l'α-acrosone donne du furfurol ; avec l'acide chlorhydrique, elle fournit de l'acide lévulique.

Réduction de l'α-acrosone. — On chauffe l'acrosone en solution aqueuse au bain-marie avec du zinc en poudre et de l'acide acétique : au bout d'une heure, la réduction est complète, ce qu'on reconnaît d'ailleurs à ce fait que la liqueur ne donne plus de précipité avec la phénylhydrazine. On traite par l'hydrogène sulfuré, on filtre et on concentre au bain-marie dans le vide. On dissout le résidu dans l'alcool absolu, et on traite la solution filtrée par l'éther. Il se forme un précipité floconneux qui se transforme rapidement en un sirop, auquel les auteurs conservent le nom d'*acrose*, mais qui présente toutes les propriétés du dextrose et du lévulose, même celle de fermenter sous l'influence de la levure.

L'amalgame de sodium transforme l'acrose en un corps de formule $C^6H^{14}O^6$, fusible à 164-165°, comme la mannite, et que les auteurs désignent sous le nom d'*acrite*, la considérant comme la forme optiquement inactive de la mannite.

Ainsi se trouve réalisée la première synthèse d'un sucre en C^6, qui ne diffère du dextrose et du lévulose que par son inactivité optique. Ce sucre peut-il, sous l'influence des infiniment petits, être transformé en un sucre doué du pouvoir rotatoire ? C'est une question que les auteurs se proposent de résoudre. A. FB.

Sur la métacétone; E. FISCHER et W.-J. LAYCOCK (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 101). — En distillant le sucre avec de la chaux, Frémy a obtenu un liquide bouillant à 84°, qu'il a désigné sous le nom de *métacétone*, et auquel il a attribué la formule $C^6H^{10}O$. Bien que ce travail ait été vérifié par divers expérimentateurs, les auteurs l'ont repris pour étudier les combinaisons de la métacétone avec la phénylhydrazine, et sont arrivés à cette conclusion, que le corps $C^6H^{10}O$ n'existe pas, et n'est qu'un mélange

d'aldéhyde propionique, de diméthylfurfurane et d'un troisième corps hydrocarboné.

100 kilogrammes de sucre, mélangés à 300 kilogrammes de chaux vive, ont été distillés en 25 portions dans des cornues de fer. En dehors d'une portion aqueuse considérable, renfermant une notable proportion d'acétone, on a recueilli 3^{k},600 d'huile fortement colorée, *huile de sucre.* Par la distillation fractionnée, cette huile se divise en deux portions à peu près égales, bouillant l'une à 30-115°, l'autre à 115-280°. La première portion, lavée à la soude étendue et séchée sur le carbonate de potassium, a fourni deux fractions, bouillant respectivement à 30-65° (A) et à 65-115° (B).

Fraction A. — Elle pèse 117 grammes. Après l'avoir traitée par la phénylhydrazine en excès, on distille au bain-marie ce qui ne s'est pas combiné avec cette base; le liquide fractionné fournit une petite portion bouillant à 25-45°, qui renferme probablement du furfurane, et une portion bouillant à 45-65°, qui contient du monométhylfurfurane.

Fraction B. — On la traite, comme la précédente, par la phénylhydrazine; on sépare au bain d'huile de la combinaison formée une huile qui, par la distillation fractionnée, fournit une portion bouillant à 85-100°, et se composant essentiellement du diméthylfurfurane de Paal. Si on la chauffe à 170° avec de l'acide chlorhydrique très étendu, elle se dissout presque entièrement, laissant comme résidu un hydrocarbure bouillant vers 100°; la solution, traitée par le carbonate de potassium, fournit l'acétonylacétone bouillant à 186-188°.

Les deux fractions A et B ont donné des combinaisons phénylhydrazinées, qui forment les résidus des distillations partielles et se présentent à l'état d'huile épaisse, qu'on débarrasse de l'excès de phénylhydrazine en la lavant à l'acide acétique étendu. On la sèche sur le carbonate de potassium, et on la distille dans le vide. Sous la pression de 50 millimètres elle bout à 173-175°, et est essentiellement composée de la phénylhydrazone de l'aldéhyde propionique; fondue avec du chlorure de zinc, elle fournit du scatol. On n'obtient pas moins de 300 grammes de cette hydrazone, ce qui correspond à 117 grammes d'aldéhyde propionique.

La portion de l'huile de sucre qui bout au-dessus de 115° est également un mélange complexe et semble renfermer des homologues supérieurs du furfurane.

Les auteurs se sont assurés que le goudron de bois renferme les mêmes produits que l'huile de sucre. A. FB.

Oxydation de la glycérine; E. FISCHER et **J. TAFEL** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 106). — Les auteurs ont montré antérieurement (3e *série*, t. **1**, p. 792) que le glycérose, traité par l'acide cyanhydrique, fournit un produit d'addition dont la saponification donne un mélange d'acide érythroglucique et trioxy-isobutyrique. Le premier de ces acides se forme en quantité très faible; le second est de beaucoup le produit principal de la réaction, et comme il ne peut résulter que de la dioxyacétone, c'est ce dernier corps qui forme presque à lui seul le glycérose.

Acide trioxy-isobutyrique $(CH^2OH)^2{=}C(OH).COOH$. — On chauffe pendant douze heures à 50°, et douze heures à 60°, en vase clos, 250 grammes d'une solution aqueuse de glycérose récemment préparé, correspondant comme pouvoir réducteur à 50 grammes de glucose, avec 30 grammes d'acide cyanhydrique anhydre. On concentre le liquide dans le vide, de manière à l'amener à 150 centimètres cubes. On le refroidit alors dans un mélange réfrigérant, et on le sature de gaz chlorhydrique. Il se colore en brun; on le laisse pendant douze heures à 0°, et ensuite pendant deux jours à la température ordinaire. Puis on évapore au bain-marie dans le vide, on dissout le résidu dans 1 litre d'eau, et on fait bouillir avec 450 grammes de baryte cristallisée, dissoute dans une petite quantité d'eau chaude. On obtient ainsi un précipité floconneux jaunâtre, formé de sels de baryum, qui pèse 180 grammes à l'état sec. Il reste dans les eaux-mères, débarrassées de la baryte par l'acide carbonique, environ 24 grammes d'une gomme dont on ne peut isoler aucun produit pur. On traite à chaud les sels de baryum par l'acide sulfurique, on précipite l'excès d'acide par l'eau de baryte, et on neutralise à chaud par la craie pure. Le liquide filtré et concentré laisse déposer des aiguilles de trioxy-isobutyrate de calcium $(C^4H^7O^5)^2Ca + 4H^2O$; le poids de ce sel s'élève à 100 grammes.

Pour mettre l'acide en liberté, on traite le sel de calcium par l'acide oxalique. En évaporant la solution, on obtient un sirop qui cristallise quand on le broie avec de l'alcool. Dissous dans l'alcool chaud, il fournit des prismes incolores, fusibles à 116°, se décomposant à une température plus élevée, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther, insolubles dans la benzine et le chloroforme.

Les auteurs décrivent les sels de *calcium*, de *baryum*, de *plomb*, de *strontium*, de *sodium*.

Réduction de l'acide trioxy-isobutyrique; acide isobutyrique. — On fait bouillir pendant cinq heures, dans un appareil à reflux, 14 parties de trioxy-isobutyrate de calcium cristallisé avec 100 par-

ties d'acide iodhydrique bouillant à 127°, et 3 parties de phosphore amorphe. On étend le liquide de son volume d'eau, et on l'épuise par l'éther. On obtient ainsi une huile fortement colorée, qu'on arrose d'un grand excès d'acide sulfurique étendu, et qu'on additionne de zinc en poudre, en refroidissant fortement. Au bout de quelques heures, on distille le tout dans un courant de vapeur d'eau. On neutralise par la craie le produit acide de la distillation, et on concentre. On obtient 3,2 parties d'un sel de calcium blanc, qui n'est autre que l'*isobutyrate*. L'acide libre est une huile incolore, bouillant à 154° sous la pression de 750 millimètres. Le sel de calcium répond à la formule $(C^4H^7O^2)^2Ca + 5H^2O$; il perd son eau de cristallisation dans l'air sec.

Le sel d'*argent* cristallise en lames hexagonales; le sel de *plomb* en lames incolores, qui fondent dans l'eau bouillante.

Le mélange d'acides iodés qu'on a dissous dans l'éther, comme il a été dit plus haut, agité avec du mercure, fournit, après distillation de l'éther, une huile presque incolore, qui devient rapidement rouge. Si on l'abandonne sous l'eau, elle laisse déposer des aiguilles qui répondent à la formule $C^4H^6O^2I^2$ de l'acide d'*iodo-isobutyrique*.

Cet acide ressemble, à s'y méprendre, à l'acide β-iodopropionique; mais il est beaucoup moins soluble dans l'eau; il est très soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à 127°.

Les eaux-mères qui ont laissé déposer le trioxy-isobutyrate de calcium donnent, avec l'acétate de plomb, un précipité floconneux, insoluble dans l'eau chaude et dans l'acide acétique étendu. Ces propriétés semblent permettre d'affirmer la présence de l'acide érythroglucique; mais cet acide se trouve dans le mélange en quantité trop faible pour qu'on ait pu l'étudier plus complètement.

Les auteurs font remarquer, en terminant, que le glycérose, qui est essentiellement formé de dioxyacétone, et qui fermente bien sous l'influence de la levure de bière, semble perdre cette propriété avec le temps; il devient peu à peu acide, et, sans que ses autres propriétés disparaissent, celle d'être fermentescible semble altérée, peut-être parce que cet acide, formé par oxydation, gêne l'action de la levure. A. FB.

Sur la rhamnodiazine; B. RAYMAN et K. CHODOUNSKY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 304). — En traitant à la température ordinaire le rhamnose, en solution dans l'alcool méthylique pur, par l'ammoniaque et l'éther acéto-acétique, on obtient, au bout de quelques jours, de fines aiguilles. On les purifie par cristallisa-

tion dans l'alcool absolu, et on les lave à l'eau. Leur formule $C^9H^{16}O^4Az$ semble devoir être doublée. Ce corps se formerait suivant l'équation :

$$C^6H^{12}O^5 + 2AzH^3 + 2C^6H^{10}O^3 = 3H^2O + C^{18}H^{32}O^8Az^2.$$

Il fond à 186° et se décompose à une température légèrement supérieure. Il est soluble dans l'alcool et l'eau chaude, peu soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther, la ligroïne et le sulfure de carbone. Il se dissout dans l'acide acétique, mais se décompose rapidement en donnant du rhamnose. Il réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent neutre.

Les auteurs assignent provisoirement à ce corps le nom de *rhamnodiazine*. A. FB.

Production d'acrose avec l'aldéhyde formique; E. FISCHER et **F. PASSMORE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 359). — Le formose est, comme l'un des auteurs l'a montré antérieurement (3ᵉ *série*, t. **1**, p. 58), un mélange de divers sucres dont l'un présente avec l'α-acrose la plus grande analogie. Les auteurs établissent l'identité des deux corps en employant la méthode qui consiste à transformer l'osazone en osone.

On traite 100 grammes d'aldéhyde formique, en solution aqueuse à 3 0/0, par l'eau de chaux, comme l'indique Löw; puis on neutralise la liqueur par l'acide acétique, et on l'additionne de 100 grammes de phénylhydrazine et de 100 grammes d'acide acétique à 50 0/0. On chauffe pendant quatre heures au bain-marie. Le produit de la réaction, filtré et séché, est lavé à la benzine froide et à l'éther. La majeure partie des résines se dissout, ainsi que les osazones les plus solubles. Il reste 20 grammes d'une masse cristalline d'un jaune sale, qu'on fait bouillir avec 6 litres d'eau : la phénylformosazone se dissout, et il reste 4 grammes d'un produit assez soluble dans l'alcool chaud. On le lave avec 10 centimètres cubes d'alcool absolu froid, et on le fait bouillir deux fois avec la même quantité d'alcool chaud. Il reste alors une poudre jaune verdâtre très peu soluble, formée d'acrosazone. Son poids est de 1gr,1. On la transforme en osone par le procédé décrit dans les pages qui précèdent, et on obtient un corps qui donne, avec l'acétate de phénylhydrazine, un osazone présentant toutes les propriétés de l'α-acrosazone.

La formation d'α-acrose au moyen de l'aldéhyde formique vient à l'appui de l'opinion de Baeyer, qui suppose que les plantes forment leur sucre par condensation de l'aldéhyde formique, produite d'abord par la réduction de l'acide carbonique. A. FB.

Oxydation du lactose; E. FISCHER et J. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 361). — L'oxydation ménagée du lactose par le brome fournit un acide répondant à la formule $C^{12}H^{22}O^{12}$, que l'ébullition avec l'acide sulfurique scinde en acide gluconique et en galactose. Cet acide, qui correspond au lactose, devrait être appelé acide *lactonique;* pour ne pas prêter matière à confusion, les auteurs le nomment acide *lactobionique,* nom qui rappelle celui de *lactobiose*, proposé par Scheibler pour le lactose.

On dissout 1 partie de lactose dans 7 parties d'eau, et on y ajoute, à la température ordinaire, 1 partie de brome. On agite de de temps en temps. Après deux jours de contact, on chasse la majeure partie de l'excès de brome par un courant d'air, et on élimine le reste à l'état d'acide bromhydrique par l'hydrogène sulfuré; on se débarrasse de cet acide par la quantité nécessaire de carbonate de plomb déterminée par un essai préliminaire. On filtre, on ajoute encore une petite quantité d'oxyde d'argent, on filtre, on traite de nouveau par l'hydrogène sulfuré, et on évapore la liqueur filtrée. Il reste un sirop acide, qui réduit fortement la liqueur de Fehling. On le traite par un excès d'acide acétique froid, qui laisse comme résidu l'acide lactobionique parfaitement blanc; son poids s'élève au tiers du lactose employé. Pour le purifier davantage, on le transforme en sel de plomb basique, insoluble, en traitant sa solution aqueuse par l'acétate de plomb basique concentré, qu'on prépare soi-même en dissolvant dans 3 parties d'eau chaude 2 parties d'acétate neutre et 1 partie d'hydrate de plomb, et en redissolvant dans l'eau les cristaux qui se déposent par refroidissement.

Le sel de plomb, lavé à l'eau chaude, est décomposé par l'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée est concentrée dans le vide au bain-marie. Il reste un sirop qui retient encore une petite quantité d'acide acétique, qu'on élimine en traitant la masse par l'alcool et l'éther, dissolvant le résidu dans l'eau, et le reprécipitant par l'alcool et l'éther.

L'acide lactobionique ainsi obtenu ne réduit pas la liqueur de Fehling; il est très soluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe cet acide avec un acide minéral étendu, il acquiert la propriété de réduire la liqueur de Fehling, parce qu'il se scinde en acide gluconique et en galactose, suivant l'équation:

$$C^{12}H^{22}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^7.$$

On le chauffe au bain-marie pendant une heure, avec 7 fois son poids d'acide sulfurique à 5 0/0; puis on neutralise la solution par le carbonate de baryum, on décolore par le noir animal, et on

concentre dans le vide. En dissolvant le résidu dans l'eau et le traitant par l'alcool absolu chaud, on précipite le gluconate de baryum, tandis que le galactose reste en solution. Ces deux corps sont faciles à caractériser.

Le maltose fournirait sans doute d'une manière analogue un isomère de l'acide lactobionique, donnant par inversion de l'acide gluconique et du dextrose. Le maltose renferme, en effet, comme le lactose et le dextrose, le groupe CH(OH)-CHO. A. FB.

Sur le mannose (II) ; **E. FISCHER** et **J. HIRSCHBERGER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 365). — Les auteurs montrent dans le présent mémoire que le mannose (3e série, t. **1**, p. 382) a la même structure que le dextrose.

Préparation du mannose. — On chauffe au bain-marie, à 40-45°, 3 kilogrammes de mannite avec 20 litres d'eau et 10 litres d'acide azotique de densité 1,41. On arrête l'opération lorsqu'une portion de la liqueur neutralisée par le carbonate de sodium, donne un précipité immédiat d'hydrazone avec le chlorhydrate de phénylhydrazine. C'est ce qui se produit généralement après 5 ou 6 heures de chauffe. On refroidit à 25°, on neutralise par le carbonate de soude solide, et on ajoute 1 kilogramme de phénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique étendu. On sépare au bout d'une heure l'hydrazone formée et on la fait cristalliser dans l'eau chaude, en employant le quart de la masse totale, qu'on dissout dans 5 litres d'eau, et se servant ensuite des eaux-mères pour en dissoudre une nouvelle portion.

Pour transformer l'hydrazone en sucre, on la dissout par portions de 100 grammes dans 400 grammes d'acide chlorhydrique de densité 1,19 ; au bout d'une demi-heure, on refroidit dans un mélange réfrigérant, et on filtre. On étend le liquide de 2 fois son volume d'eau, et on le neutralise par le carbonate de plomb ; on alcalinise par la baryte et on épuise par l'éther, qui enlève l'excès de phénylhydrazine et les produits colorés. On traite le liquide séparé de l'éther par l'acide carbonique, puis par le noir animal, et on l'évapore dans le vide, au bain-marie, en l'amenant de 2 ou 3 litres à 300 centimètres cubes. On élimine le chlorure de baryum qu'il renferme encore par l'acide sulfurique, l'acide par le carbonate de plomb, et on concentre dans le vide. On ajoute au résidu 5 fois son volume d'alcool absolu, on le traite par l'hydrogène sulfuré, on filtre, et on précipite la liqueur par l'éther. On obtient ainsi un sirop qui renferme 90 0/0 de sucre.

Propriétés du mannose. — Ce corps, précipité de sa solution

alcoolique par l'éther, est solide, mais ne tarde pas à se transformer en sirop; il est peu soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther. Il fermente sous l'influence de la levure aussi bien que le dextrose. L'amalgame de sodium le transforme en mannite. Il réduit la liqueur de Fehling et est dextrogyre; son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 12{,}96$; son pouvoir réducteur est un peu plus grand que celui du dextrose et du lévulose.

Les auteurs ont recherché la présence du mannose dans un grand nombre d'hydrates de carbone naturels; ils n'en ont retrouvé que dans le Salep, résultat déjà obtenu par Tollens et Gans.

Chauffé en solution aqueuse à 5 0/0, en vase clos, à 140°, le mannose fournit des produits humiques et du furfurol. Chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique, il fournit de l'acide lévulique, se rapprochant par cette propriété du lévulose.

Acide mannose-carbonique. — On traite en vase clos, à la température ordinaire 50 grammes de mannose par 250 grammes d'eau, 18 centimètres cubes d'acide cyanhydrique anhydre et quelques gouttes d'ammoniaque. Après trois jours de contact, on chauffe pendant quatre heures à 50°. On obtient ainsi à l'état de précipité l'amide de l'acide mannose-carbonique, qui fond en se décomposant à à 182-183°. La liqueur filtrée renferme le mannose-carbonate d'ammonium. On isole l'acide en le transformant en sel de baryum $(C^7H^{13}O^8)^2Ba$, qui est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, insoluble dans l'alcool.

Décomposé par l'acide sulfurique, ce sel fournit la lactone de l'acide mannose-carbonique, $C^7H^{12}O^7$, qui fond à 148-150°, et est très soluble dans l'eau; on obtient en outre une petite quantité d'un corps plus soluble dans l'alcool absolu, fusible à 167-169°, qui est probablement l'acide mannose-carbonique, et qui, malgré l'analogie des points de fusion, diffère de l'acide dextrose-carbonique.

Transformation de l'acide mannose-carbonique en acide heptylique normal. — On chauffe pendant cinq heures dans un appareil à reflux, 35 grammes de sel de baryum avec 250 grammes d'acide iodhydrique et 10 grammes de phosphore rouge; on étend la masse de 2 fois son volume d'eau, et on dissout dans l'éther l'huile qui se sépare. En traitant la solution éthérée par le mercure, et chassant l'éther, on obtient 27 grammes d'une huile qui renferme encore de l'iode; on le traite par la poudre de zinc, en présence d'acide sulfurique étendu, et on distille au bout de 12 heures dans un courant de vapeur d'eau. On alcalinise le liquide distillé par la baryte, on le traite par l'acide carbonique et on l'épuise par l'éther, qui enlève 2 grammes d'une huile neutre qui est probablement

l'heptolactone. Le liquide aqueux renferme 7 grammes *d'heptylate de baryum* $(C^7H^{13}O^2)^2 Ba$, qui cristallise dans l'eau chaude en groupes d'aiguilles étoilées. L'acide libre bout à 222-223°, et se solidifie en grandes lames dans un mélange réfrigérant.

Le mannose renferme donc un groupe aldéhydique; son oxydation se produit aussi facilement que celle du dextrose, mais les produits de cette oxydation n'ont pas encore été étudiés.

Les auteurs ont constaté que le produit qu'ils ont signalé antérieurement, et qui se forme lorsqu'on fait bouillir la mannose-phénylhydrazone avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, n'est autre que la phénylglucosazone.

Tous les faits qui précèdent montrent que le mannose est l'aldéhyde de la mannite et a la même constitution que le dextrose. Or la formule $CHO.CHOH.CHOH\ CHOH.CHOH.CH^2OH$ renfermant 4 carbones asymétriques, ceux des groupes CHOH, on voit en se reportant aux faits qui précèdent, que l'isomérie des deux corps doit résider dans la différence de position du premier carbone asymétrique, le plus voisin du groupe CHO. Le dextrose étant plus dextrogyre, doit être considéré comme la modification dextrogyre, le mannose comme la modification lévogyre. Si l'on songe de plus que la réduction du mannose s'opère beaucoup plus facilement que celle du dextrose, et fournit de grandes quantités de mannite, on est conduit à cette conclusion que le mannose est la véritable aldéhyde de la mannite, dont le dextrose est un isomère géométrique. A. FB.

Action des amines aromatiques sur l'anhydride acétylcitrique; F. KLINGEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 983). — Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement sur l'acide citrique pulvérisé et bien desséché à 100°. Le produit de la réaction, d'abord liquide, ne tarde pas ensuite à se solidifier; on le purifie par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'acétone.

On obtient ainsi de beaux cristaux fusibles à 121°, qui ont pris naissance d'après l'équation

$$C^6H^8O^7 + 2C^2H^3OCl = C^8H^8O^7 + C^2H^4O^2 + 2HCl,$$

le nouveau corps a probablement pour formule de constitution

```
CH²CO²H
|
C(O.C²H³O).CO   .
|            >O
CH²————————CO
```

Si l'on fait réagir sur ce corps l'aniline en solution chloroformique bouillante, on voit se faire un précipité qui va peu à peu en augmentant; on le recueille et on le dissout dans une solution concentrée de carbonate de sodium. Cette solution est traitée par l'acide chlorhydrique; on obtient ainsi un précipité huileux qui ne tarde pas à se solidifier. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient de belles aiguilles, fusibles à 184°, constituant une dianilide de l'acide citrique $C^3H^5O\langle{}^{CO^2H}_{(COAzHC^6H^5)^2}$; l'action de la p.-toluidine est analogue à celle de l'aniline; la diamide formée fond à 189°.

CH. C.

Sur la triamide aconitique; E. HOTTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1077). — En faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther aconitique et purifiant le produit par lavage avec des acides étendus, Schneider (*Bull.* (3), t. **1**, p. 199) n'a pas obtenu d'amides, mais uniquement de l'acide citrazinique déjà connu. Il est cependant facile de préparer la triamide de l'acide aconitique, en abandonnant à lui-même un mélange de 1 partie d'éther avec 5 parties d'ammoniaque aqueuse (D = 0,834 à 0°). L'éther se colore d'abord, puis se transforme en une poudre jaunâtre, formée d'aiguilles microscopiques. Ce corps constitue la triamide, peu soluble dans l'eau froide, mais très soluble dans l'eau chaude, insoluble dans l'alcool absolu, l'éther et le chloroforme. Elle se carbonise à 260° avant de fondre.

Les acides étendus la transforment partiellement en un produit insoluble dans l'eau, qui est peut être l'acide citrazinique. On a, du reste, la relation très simple

$$\underbrace{C^6H^9Az^3O^3}_{\text{Triamide.}} + H^2O = \underbrace{C^6H^5AzO^4}_{\text{Acide citrazinique.}} + 2AzH^3.$$

CH. C.

Action des chlorures d'acides sur le trioxyde d'arsenic; O. POHL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 973). — En chauffant en tubes scellés à 200° un mélange de 4gr,6 de trioxyde d'arsenic et de 10 grammes de chlorure de benzoyle, on obtient un liquide sirupeux qui laisse déposer de longues aiguilles répondant probablement à la formule $AsO^3(C^6H^5CO)^3$. Ce corps ne peut être convenablement purifié; il est toujours imprégné d'une combinaison de chlorure d'arsenic et de chlorure de benzoyle $AsCl^3C^6H^5COCl$. Les aiguilles cristallines du corps $AsO^3(C^6H^5CO)^3$, purifiées aussi bien que possible, fondent à 75°; l'air humide et à

plus forte raison l'eau tiède les transforment en trioxyde d'arsenic et acide benzoïque.

Le chlorure d'acétyle réagit énergiquement sur le trioxyde d'arsenic. Mais le composé qui se forme ne peut être séparé du chlorure d'arsenic qui prend également naissance. CH. C.

Préparation du métanitrotoluène; K. BUCHKA (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 829). — La préparation du toluène métanitré est assez laborieuse, et les rendements sont toujours des plus faibles. Cependant, en traitant la p.-toluidine m.-nitrée par l'acide azoteux et l'alcool, Beilstein et Kuhlberg ont pu obtenir un rendement s'élevant à 50 0/0 environ de la quantité théorique. En modifiant légèrement le mode de préparation indiqué par ces savants, on obtient de bien meilleurs résultats. On dissout la p.-toluidine m.-nitrée dans trois fois son poids d'alcool concentré, et l'on ajoute à la solution son volume d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide sulfurique concentré; on laisse refroidir et, sans s'inquiéter du dépôt qui se fait parfois dans le liquide, on fait couler lentement une solution saturée de nitrite de sodium en léger excès. On laisse reposer le mélange pendant quelque temps, puis on le chauffe légèrement au réfrigérant ascendant. Quand le dégagement d'azote a cessé, le liquide est en général assez fortement coloré. On distille l'alcool au bain-marie, et l'on fait passer dans le ballon un courant de vapeur d'eau qui entraîne le m.-nitrotoluène formé.

On peut obtenir ainsi en produit pur 84 à 90 0/0 du rendement théorique. CH. C.

Produits de réduction du m.-nitrotoluène; K. BUCHKA et F. SCHACHTEBECK (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 834). — I. *Méta-azoxytoluène*

$$\begin{array}{l} C^6H^4 < \begin{array}{l} CH^3 \\ Az \end{array} \\ \qquad\quad | \quad > O. \\ C^6H^4 < \begin{array}{l} Az \\ CH^3 \end{array} \end{array}$$

Ce corps se prépare en chauffant au bain-marie pendant six heures le toluène m.-nitré (10^{gr}) avec une solution de soude caustique (10^{gr}) dans l'alcool méthylique (90^{gr}). On distille ensuite l'alcool méthylique et l'on fait passer dans l'appareil un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'hydrocarbure non transformé.

On obtient un résidu huileux que l'on reprend par l'éther et qui se solidifie après évaporation du solvant. Le méta-azoxytoluène,

purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther, fond à 37-39°. Il est très soluble dans tous les solvants organiques neutres.

En le traitant par la soude alcoolique et la poudre de zinc, on le transforme en *méta-azotoluène* $C^6H^4<{}^{CH^3}_{Az} = {}^{CH^3}_{Az}>C^6H^4$, fusible à 54-55°.

Ce dernier corps, traité à la température ordinaire par 4 fois son poids d'acide azotique fumant (D = 1,45), se change en dérivé dinitré, qui ne tarde pas à cristalliser au sein de la liqueur acide. On le purifie par cristallisation dans l'acide acétique. Il se présente alors sous la forme d'aiguilles rouges, fusibles à 192-193°.

En opérant la nitration à très basse température, il semble se faire un dérivé mononitré, cristallisant en gros prismes qui, chose curieuse, fondent à la même température que le composé dinitré.

II. *Métatolidine* $\begin{matrix} CH^3 - C^6H^3 - AzH^2 \\ | \\ CH^3 - C^6H^3 - AzH^2 \end{matrix}$. — Cette base se prépare en disolvant le m.-azotoluène dans l'ammoniaque alcoolique et traitant par un courant d'hydrogène sulfuré. La réduction s'opère aussitôt. On acidule par l'acide chlorhydrique concentré, puis on distille partiellement l'alcool; on sépare le soufre qui se dépose et l'on évapore jusqu'à cristallisation commençante. Il se sépare alors du chlorhydrate de tolidine en feuilles brillantes qui prennent à l'air une coloration bleuâtre.

Ce sel, traité par l'ammoniaque, laisse déposer une huile lourde, qui ne tarde pas à se prendre en gros cristaux, fusibles à 108-109°, constituant la *tolidine* libre.

L'anhydride acétique la transforme en diacétylmétatolidine, fusible à 274-275°.

III. *La métatoluidine* s'obtient en réduisant le métanitrotoluène soit par l'étain et l'acide chlorhydrique, soit par le chlorure stanneux très acide; elle bout à 199-202°.

Quand on la traite par l'isocyanate de phényle en solution éthérée, on la transforme très aisément en *phényl.-m.-crésylurée* $CO<^{AzHC^6H^5}_{AzHC^7H^7}$. Ce corps, purifié par cristallisation dans l'alcool, fond à 165°.

La *métacrésylhydrazine* $C^6H^4<^{CH^3}_{AzH - AzH^2}$, préparée par la méthode de V. Meyer et Lecco, au moyen de la métatoluidine (*Bull.*, t. 42, p. 448), constitue une huile brune, bouillant à 240-244°. Elle réduit la liqueur de Fehling.

Enfin on obtient aisément le toluène métacyané $C^6H^4<^{CH^3}_{CAz}$ en diazotant la m.-toluidine et traitant ensuite par le cyanure de cuivre. Il bout à 208-210°. CH. C.

Sur quelques dérivés de la m.-amidobenzamide; W. SCHULZE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 158 à 173). — La m.-amidobenzamide, décrite par MM. Reichenbach et Beilstein, fond à 78-79° (et non à 75°). Elle cristallise dans l'eau en prismes clinorhombiques, dont l'auteur donne la description cristallographique et optique.

Anhydrimide m.-amidobenzoïque

$$C^6H^4(AzH^2).CO.AzH.CO.C^6H^4(AzH^2).$$

— On dirige un courant de gaz chlorhydrique sec sur l'amidobenzamide qu'on chauffe peu à peu jusqu'à 290°, puis on lave à l'eau pour enlever le sel ammoniac formé. L'anhydrimide qui reste est à peine soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, la benzine et autres liquides, ainsi que dans l'acide acétique, les alcalis et les acides étendus ; l'acide sulfurique concentré la dissout et l'eau la reprécipite sans altération. Elle ne fond qu'au delà de 300°. La soude concentrée, aussi bien que HCl à 200°, la transforment en acide amidobenzoïque.

M.-diazo-amidobenzamide $AzH^2.CO.C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^4.COAzH^2$. — Elle se dépose en cristaux microscopiques jaunâtres, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, lorsqu'on fait passer un courant de Az^2O^3 dans l'amidobenzamide en solution alcoolique refroidie. Elle est soluble dans les alcalis ; sa solution alcoolique donne avec AzO^3Ag un précipité jaune d'or. Elle se dissout dans HCl concentré avec une couleur rouge de sang. C'est la même combinaison diazoïque, et non ses sels, qui se produit par l'action de Az^2O^3 sur la solution de la m.-amidobenzamide dans les acides étendus.

M.-benzamidazophénol $AzH^2CO.C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}C^6H^4OH$. — On dissout la diazo-amidobenzamide dans le phénol, on étend d'alcool et on verse goutte à goutte la solution dans l'eau ; ou bien on ajoute de la soude étendue et on précipite par HCl. Le benzamidazophénol est une poudre cristalline jaune-brun, fusible à 195°, soluble dans l'alcool, le phénol et les alcalis avec une couleur rouge, soluble aussi dans l'aniline, moins dans l'éther, à peine dans CS^2 et le chloroforme.

M.-hydrazine-benzamide $AzH^2CO.C^6H^4\text{-}Az^2H^3$. — On obtient

le chlorhydrate, sous forme d'une poudre cristalline incolore, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther, en dissolvant la diazoamidobenzamide dans le chlorure stanneux et précipitant l'étain par H^2S, ou par l'action d'une solution de sulfite de sodium.

M.-nitrobenzoyle-m.-amidobenzamide

$$AzH^2CO.C^6H^4.AzHCO.C^6H^4(AzO^2).$$

— L'action du chlorure de m.-nitrobenzoyle sur l'amidobenzamide fournit un composé en petites aiguilles pointées, fusibles à 223-224°, solubles dans le phénol et dans l'alcool, moins solubles dans l'aniline et dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther. Il est bon d'opérer à chaud avec des solutions dans le xylène. Chauffée à 270°, elle perd H^2O et fournit un composé $C^{14}H^9Az^3O^3$, soit $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO.Az \\ \quad\ \ \ \| \\ AzH-C-C^6H^4(AzO^2)\end{matrix}\right.$, fusible à 206-207° après cristallisation dans l'alcool et se transformant dans le composé primitif par l'action de l'eau.

M.-amido-benzoyle-amidobenzamide

$$AzH^2.CO.C^6H^4.AzHCO.C^6H^4AzH^2.$$

— Son chlorhydrate se forme en réduisant le composé nitré précédent par le chlorure stanneux : c'est une poudre cristalline renfermant $7H^2O$. La base libre cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores brillantes, fusibles à 176°, solubles dans l'alcool, l'aniline, le phénol, insolubles dans l'éther et le chloroforme. Le sulfate cristallise en lamelles nacrées, ainsi que l'azotate. Le *dérivé diazoïque* $\begin{matrix}AzH^2CO.C^6H^4-AzHCO-C^6H^4-Az \\ AzH^2CO.C^6H^4-AzHCO-C^6H^4-AzH\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\searrow \\ \nearrow\end{matrix}\!Az$ se sépare en cristaux jaunes solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool. Chauffé avec une solution concentrée de $SnCl^2$, il fournit du chlorhydrate d'amido-benzoyle-amidobenzamide, qui cristallise d'abord par le refroidissement, puis le chlorhydrate de la combinaison hydrazinique en mamelons cristallins rougeâtres.

Anhydrimide m.-nitrobenzoïque

$$(AzO^2)C^6H^4.CO.AzH.CO.C^6H^4(AzO^2).$$

— On l'obtient en chauffant 1 molécule de m.-nitrobenzamide et 1 molécule de chlorure de m.-nitrobenzoyle, d'abord à 170°, puis à 200°, puis faisant cristalliser le produit dans l'alcool. Lamelles nacrées fusibles à 195°, insolubles dans l'eau. ED. W.

Sur quelques dérivés azoïques de l'aldéhyde, de l'alcool et de l'amide salicyliques; Ed. TUMMELEY (*Lieb. Ann.*, *Ch.*, t. **251**, p. 174 à 187). — *Acide salicylaldéhyde-p.-azobenzine sulfonique* $HSO^3.C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}C^6H^3(OH)COH$. — Le sel de sodium s'obtient en agitant de l'acide diazo-sulfanilique avec une solution d'aldéhyde salicylique rendue alcaline par la soude. Après une demi-heure on précipite le sel de sodium par l'acide acétique. Ce sel est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant; il cristallise dans l'eau avec $2H^2O$ en fines aiguilles jaunes. L'acide libre, obtenu en traitant le sel de sodium par l'acide sulfurique concentré, puis étendant d'eau, se précipite en fines aiguilles rouges, très solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais peu solubles dans SO^4H^2 étendu. Il cristallise dans l'alcool en lamelles brunes renfermant 1 molécule de C^2H^6O; l'éther le précipite de sa solution alcoolique. Il fond à 232-235°. Le *sel de baryum* $(C^{13}H^9Az^2SO^5)^2Ba + 5H^2O$, obtenu en précipitant l'acide libre par $BaCl^2$, cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes. En neutralisant l'acide libre par CO^3Ba, on obtient le sel

$$\begin{matrix} Az.C^6H^4SO^3 \\ \| \\ Az.C^6H^3(COH)O \end{matrix}\!\!>Ba + 3H^2O,$$

qui se dépose par le refroidissement en petites aiguilles rouges.

En traitant le sel de sodium par le chlorhydrate d'hydroxylamine, puis par la soude, on obtient le sel de sodium de l'*aldoxime* $Na.SO^3.C^6H^4.Az^2\text{-}C^6H^3(OH)CH{=}AzOH$, que l'acide chlorhydrique précipite en lamelles jaunes cristallisant dans l'eau en tables rhombiques.

La *combinaison hydrazinique*

$$NaSO^3.C^6H^4.Az^2.C^6H^3(OH)CH.C^6H^5Az^2H,$$

se précipite en fines aiguilles jaunes lorsqu'on ajoute du chlorhydrate de phénylhydrazine et de l'acétate de sodium à la solution du sel azoïque de sodium. Le brome décompose le même sel de sodium en donnant l'aldéhyde dibromosalicylique (lamelles ou aiguilles fusibles à 85°) et l'acide diazosulfanilique qui, par l'évaporation de la liqueur filtrée, se transforme en p.-phénolsufonate de sodium.

Acide salicylaldéhyde-m.-azobenzine sulfonique. — On le prépare comme la combinaison *para*. Lamelles rouges, fusibles au delà de 270°, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Le *sel de sodium* (avec $2H^2O$) cristallise dans l'eau chaude en aiguilles brillantes jaunes; dans l'alcool, en tables rouges. Le *sel*

de baryum $(C^{13}H^9Az^2SO^3)^2Ba + 5H^2O$, peu soluble, cristallise en tables bronzées.

Azobenzine-salicylaldéhyde $C^6H^5\text{-}Az^2\text{-}C^6H^3(OH)COH$. — On ajoute le chlorure de diazobenzine à la solution concentrée d'aldéhyde salicylique, additionnée de la quantité théorique de soude, puis on précipite par l'acide acétique. Lamelles jaunes fusibles à 128°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, l'éther et le chloroforme. Ce composé se dissout à chaud dans la soude étendue; le composé sodique cristallise par le refroidissement en lamelles rouges. Le *dérivé acétylé* cristallise dans l'alcool faible en lamelles fusibles à 103°. L'*aldoxime* $C^6H^5.Az^2.C^6H^3(OH)CH.AzOH$ est en aiguilles brunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool, fusibles à 147°. La *combinaison phénylhydrazinique*, peu soluble dans l'alcool, cristallise en prismes étoilés, fusibles à 200°.

Alcool azobenzinesalicylique $C^6H^5.Az^2.C^6H^3(OH)CH^2OH$. — Lamelles bronzées fusibles à 143-144°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, obtenues par l'action du chlorure de diazobenzine sur la saligénine en solution alcaline.

Azobenzinesalicylamide $C^6H^5.Az^2.C^6H^3(OH)COAzH^2$. — Fines aiguilles d'un jaune foncé, insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther, fusibles à 235°. Réduite par $SnCl^2$, elle donne l'*acide amidosalicylique* cristallisable en longues aiguilles brunâtres, dont le chlorhydrate cristallise en aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool et dont les solutions brunissent par oxydation à l'air.

Acide salicylamide-p.-azobenzinesulfonique

$$HSO^3C^6H^4.Az^2.C^6H^3(OH)COAzH^2.$$

— Obtenu par l'action de l'acide diazosulfanilique sur la salicylamide en solution alcaline; l'addition d'acide acétique précipite le sel de sodium $C^{13}H^{10}Az^3SO^3Na + 3H^2O$, qui cristallise dans l'eau en lamelles bronzées. L'acide libre cristallise en aiguilles jaunes, solubles dans l'eau et dans l'alcool. ED. W.

Dérivés azoïques de l'acide salicylique; Léop. GEBEK (*Lieb. An. Ch.*, t. **251**, p. 188 à 196). — *Acide azonitrobenzine-salicylique* $C^6H^4(AzO^2).C^6H^3(OH)CO^2H$. — Aiguilles microscopiques d'un rouge brun, obtenues par l'action du diazonitrobenzine (métanitraniline dissoute dans HCl et traitée par AzO^2K) sur une solution sodique d'acide salicylique. On le fait cristalliser dans l'alcool; il fond à 237°. Il se dissout dans SO^4H^2 avec une couleur rouge; l'eau le reprécipite. Le *sel de baryum*

$[C^{18}H^7(AzO^2)(OH)Az^2O^2]^2Ba$ cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles jaunes. L'*éther méthylique* cristallise en aiguilles d'un jaune citron, fusibles à 167°. Le *dérivé acétylé*, obtenu par l'action de l'anhydride acétique à 150°, forme des aiguilles jaunes fusibles à 186°, solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis dilués. Le dérivé *benzoylé* cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes qui fondent à 240°.

Réduit par le chlorure stanneux, ce dérivé azonitré fournit le *chlorhydrate amidosalicylique* $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzH^2)_{(5)}HCl$ très altérable à l'air, et de la m.-phénylène-diamine. La réduction par la poudre de zinc, en solution alcoolique alcaline, donne naissance à de l'acide amidosalicylique et à l'*hydrazo-aniline* $C^{12}H^{14}Az^4$. L'action de l'aniline produit une décomposition complexe, exprimée par l'équation

$$C^6H^4(AzO^2).Az^2.C^6H^3(OH)CO^2H + 3C^6H^5.AzH^2$$
$$= C^6H^5.Az^2.C^6H^3(C^6H^5).AzHC^6H^5 + C^6H^4(AzO^2).AzH^2 + CO^3HAzH^4.$$

Le composé qui accompagne la nitraniline ainsi formée cristallise dans la benzine en aiguilles d'un rouge brun, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau et fusibles à 197°.

Acide-α-azonaphtaline-salicylique $C^{10}H^7.Az^2.C^6H^3(OH)CO^2H$.— Déjà décrite par M. Frankland, cette combinaison se forme par l'action de l'α-diazonaphtaline sur l'acide salicylique en solution alcaline. Elle cristallise dans l'alcool en faisceaux d'aiguilles fusibles à 212°, solubles dans SO^4H^2 avec une couleur violette. La *combinaison* β cristallise en petites aiguilles jaunes et fond à 233° ; SO^4H^2 la dissout avec une couleur rouge cerise. Traitées par l'aniline, ces combinaisons α et β donnent les dérivés

$$C^{10}H^7.Az^2.C^6H^3(C^6H^5).AzHC^6H^5,$$

cristallisables dans la benzine en lamelles brunes, qui fondent respectivement à 197 et à 236°. ED. W.

Recherches sur la série du camphre; Ern. BECKMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 322 à 375). — Le menthol $C^{10}H^{20}O$ fournit par oxydation un composé $C^{10}H^{18}O$, que MM. Atkinson et Yoshida ont nommé *menthone* (*Philos. Transact.*, 1882; Moriya, *Bull.*, t. **38**, p. 515), réaction semblable à celle du bornéol $C^{10}H^{18}O$ qui est converti en camphre et qui correspond à la transformation des *alcools secondaires en acétones*. L'auteur, reprenant l'étude de ce corps, a reconnu que son activité optique varie avec les conditions de sa préparation. La différence est due à ce qu'il

se forme une menthone lévogyre et une menthone dextrogyre en proportions variables, donnant l'une et l'autre une *oxime* $C^{10}H^{18}AzOH$, comme le fait le camphre.

MENTHONE GAUCHE. — La variation du pouvoir rotatoire de la menthone tient à l'action intervertissante de l'acide, sulfurique ou acétique, employé pour l'oxydation du menthol. Si l'on restreint autant que possible cette influence, on obtient la menthone gauche. Voici comment il convient d'opérer : On ajoute 45 grammes de menthol cristallisé à une solution de 60 grammes (1 mol.) $Cr^2O^7K^2$ dissous dans 50 grammes (2 mol. 1/2) d'acide sulfurique et 300 grammes d'eau à 30°. En agitant, la température s'élève et il se forme d'abord une combinaison chromique cristallisée qui se détruit lorsque la température atteint 53° et la menthone vient former à la surface une couche oléagineuse colorée en brun par des composés chromiques. On reprend cette couche refroidie par l'éther, on agite la solution éthérée avec de la soude étendue pour la décolorer, puis on distille rapidement, par portions de 10 à 20 grammes, le résidu de la solution éthérée dans un courant de vapeur d'eau ; enfin on sèche la menthone sur du sulfate de sodium anhydre.

La menthone gauche est un liquide limpide, non solidifiable dans un mélange réfrigérant, à odeur de menthe et d'une saveur amère. Peu soluble dans l'eau, elle se mélange en toutes proportions à l'alcool, l'éther, la benzine. Elle distille à 207° ; densité à 20° = 0,896. $[\alpha]_D = -28°,18$. Son poids moléculaire, déterminé par le procédé cryoscopique, est bien $C^{10}H^{18}O$. Indice de réfraction = 1,449.

La *menthonoxime gauche* $C^{10}H^{18}AzOH$, obtenue en ajoutant 12 parties de chlorhydrate d'hydroxylamine avec un léger excès de CO^3Na^2 à 20 parties de menthone dissoute dans 2,5 parties d'alcool fort, puis précipitant par l'eau après vingt-quatre heures, se prend en une masse cristalline, fusible à 58°, soluble dans l'éther, l'alcool, le pétrole léger. $[\alpha]_D = -42°,51$ (en solution alcoolique au dixième). Le *chlorhydrate* $C^{10}H^{18}AzOH.HCl$ est une poudre cristalline, qui se sépare lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution éthérée de l'oxime. L'eau décompose ce sel qui, par contre, cristallise dans l'alcool en tables inaltérables à l'air, fusibles à 118°. $[\alpha]_D = -41°,64$. La combinaison sodique est instable.

MENTHONE DROITE. — L'inversion de la menthone gauche est complète par l'action de l'acide sulfurique concentré, qui la dissout avec élévation de température et forte coloration brune. Pour pré-

parer la menthone droite, on ajoute 2 parties de menthone à un mélange congelé de 10 parties de SO^4H^2 et de 1 partie d'eau. Elle se dissout peu à peu dans l'acide qui se liquéfie. Après liquéfaction complète, on porte doucement à 30° et on verse le liquide sur de la glace ; enfin on purifie la menthone qui se sépare, comme on le fait pour la menthone gauche. La menthone droite possède l'odeur et la saveur de la gauche. Densité = 0,900. Point d'ébullition, 208°. Pouvoir rotatoire. $[\alpha]_D = +26°,33$ à $+28°,14$, c'est-à-dire égale à celle de la menthone gauche, mais inverse. Indice de réfraction 1,4536. Poids moléculaire $C^{10}H^{18}O$.

L'*oxime* de la *menthone droite* $C^{10}H^{18}AzOH$ est une huile incristallisable dont le pouvoir rotatoire est un peu lévogyre, soit —4°,85. Ainsi l'échange de O contre AzOH provoque pour la menthone droite, encore plus que pour la gauche, un pouvoir rotatoire à gauche. La même observation s'applique au chlorhydrate $C^{10}H^{18}AzOH.HCl$ dérivé de la menthone droite; ce chlorhydrate, qui est liquide, a pour pouvoir rotatoire —24°,48.

Mélange des deux menthones; passage partiel de l'une a l'autre. — Un mélange des deux menthones peut être tel qu'il est inactif; mais on n'a pas dans ce cas affaire à une *combinaison* inactive, car par l'intermédiaire de l'hydroxylamine on les transforme en oxime solide et oxime liquide.

La menthone droite, comme la menthone gauche, éprouve une inversion partielle sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, ainsi que sous celle des alcalis. L'eau, la chaleur seule ou même le temps produisent un effet analogue, mais moins prononcé. Il en résulte dans tous les cas des mélanges des deux menthones, mélanges que l'on peut séparer par leurs oximes.

Les *menthonoximes* ainsi que le menthol n'éprouvent pas d'interversion.

Comparaison entre les menthones et le camphre. Le camphre droit ($[\alpha]_D = -44°,22$) comme le camphre gauche (même déviation, mais à gauche) ne subissent aucune modification de leur pouvoir rotatoire dans les conditions qui intervertissent les menthones. L'*oxime du camphre droit* $C^{10}H^{16}AzOH$ cristallise dans la ligroïne en prismes durs et brillants, groupés en mamelons, fusibles à 115°. Elle est *lévogyre;* $[\alpha]_D = -41°,38$. Son chlorhydrate est une poudre blanche, fusible à 162° avec dégagement de gaz; $[\alpha]_D = -43°,98$. L'*oxime du camphre gauche*, fusible aussi à 115° est au contraire *dextrogyre;* $[\alpha]_D = +41°,38$; pour son chlorhydrate,

$[\alpha]_D = +42°,52$. Ces oximes ont même forme cristalline (prismes clinorhombiques), mais avec des hémiédries inverses. Les données cristallographiques sont consignées dans le mémoire.

L'auteur termine par des considérations théoriques qui ne sauraient être résumées ici. Nous nous bornerons à reproduire les formules qui rendent compte de la constitution des deux menthones et des deux camphres :

Menthone gauche.	Menthone droite.	Camphre gauche.	Camphre droit.
H, C^3H^7 / H^2, H^2 / O, H^2 / H, CH^3	H, C^3H^7 / H^2, H^2 / O, H^2 / CH^3, H	C^3H^7 / H^2, H^2 / O, H^2 / CH^3	C^3H^7 / H, H^2 / H^2, O / CH^3

ED. W.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur le dosage de l'acide sulfurique en présence du fer; P. JANNASCH et TH. W. RICHARDS (*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 321 à 334). — La précipitation de l'acide sulfurique en présence d'un sel ferreux ou d'un sel ferrique fournit un sulfate de baryum qui renferme toujours une certaine quantité de fer ; néanmoins, malgré cette teneur en fer, le poids du précipité une fois calciné, est toujours trop faible. La raison de ce fait est, d'après les auteurs, que la précipitation de l'acide sulfurique en présence du fer fournit un sulfate hydraté ferrico-barytique, qui se décompose par la calcination en sulfate de baryte, oxyde de fer et acide sulfurique.

Il résulte de là qu'on ne peut obtenir un dosage exact de l'acide sulfurique en présence du fer par simple précipitation : il faut au préalable éliminer le fer par une fusion au carbonate de sodium ou de potassium dans un creuset de platine, reprendre la masse par l'eau et doser l'acide sulfurique dans la liqueur filtrée. L'élimination du fer par l'ammoniaque ne donne pas un bon résultat ; le précipité entraîne une certaine quantité d'acide sulfurique à l'état de sulfate basique.

Dans le cas particulier d'une analyse de pyrite, on devra employer la méthode de Fresenius, c'est-à-dire effectuer une fusion

avec un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude. Si l'on veut en outre doser le fer, il faudra, avant de précipiter le métal, éliminer par l'hydrogène sulfuré une petite quantité de platine provenant de l'attaque du creuset. AD. F.

Sur le dosage du phosphore dans les phosphures d'étain; W. HEMPEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2478). — Lorsqu'on analyse un phosphure d'étain en attaquant ce corps par l'eau régale, précipitant par l'acide sulfhydrique, et dosant l'acide phosphorique dans la liqueur filtrée, on rencontre une notable cause d'erreur, provenant de ce que le sulfate stannique précipité entraîne du phosphate stannique peu soluble dans les acides, en sorte que finalement une partie du phosphore est comptée comme étain. On évite cet inconvénient en changeant le mode d'attaque. Le phosphure est chauffé dans un courant de chlore sec; il se fait des chlorures stannique et phosphorique, qu'on reçoit dans 10 centimètres cubes d'acide nitrique concentré. On lave les appareils avec un mélange de 1 partie d'acide nitrique concentré pour 2 parties d'eau: aucune trace d'acide stannique ne se précipite. On ajoute alors du molybdate d'ammonium et on sépare complètement l'acide phosphorique. Avec des liqueurs plus étendues, il y aurait eu dépôt partiel d'acide stannique. Par exemple, avec l'ancienne méthode, on a trouvé sur un produit 0,05 et 0,12 0/0 de phosphore, tandis que la nouvelle méthode a donné respectivement, pour le même corps, les chiffres 1,7 et 1,6 0/0. L. B.

Sur le dosage spectrocolorimétrique du fer (**ou de l'acide sulfocyanique**)**; G. KRÜSS** et **H. MORAHT** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2054). — A l'occasion du dosage de très petites quantités de fer retenues par de la glucine précipitée, les auteurs ont cherché à opérer suivant la méthode spectrocolorimétrique, en mesurant l'intensité de l'absorption exercée sur le sulfocyanate ferrique. Ils ont été frappés de ce fait déjà signalé par M. de Vierordt (*Die Anwendung des Spectralapparates*, p. 146, Tübingen, 1873), que le rapport d'absorption des solutions renfermant du sulfocyanate ferrique n'est pas constant comme cela devrait être (1), mais que l'absorption est maxima lorsque le sel ferrique et le sulfocyanate alcalin réagissent en proportions équivalentes. Les auteurs ont repris la détermination du rapport d'absorption du sul-

(1) Voir pour les généralités sur la spectrocolorimétrie, un extrait que nous avons publié dans le *Bulletin* (3), t. **2**, p. 774. (*N. de la R.*)

focyanate ferrique et ont étudié dans la région $\lambda = 589\text{-}583$ les spectres fournis par des solutions résultant du mélange du chlorure ferrique ou de l'alun de fer ammoniacal (1 mol.) avec des quantités croissantes (3 à 24 mol.) de sulfocyanates potassique ou ammonique. Les tableaux des observations montrent que le coefficient d'extinction s'élève graduellement, en même temps que l'excès de sulfocyanate alcalin augmente. Les auteurs ont été par cette voie conduits à la découverte d'un *sulfocyanate potassico-ferrique.* (Voyez *D. ch. G.*, t. **22**, p. 2061.) De plus, ce sel double étant décomposé par l'eau, la dilution des liqueurs introduit des perturbations nouvelles. On ne peut donc recommander la méthode colorimétrique pour le dosage du fer à l'état de sulfocyanate ferrique. L. B.

Influence de l'acétate d'ammonium sur la recherche des nitrites par la méthode de P. Griess; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1909). — A l'occasion de recherches sur la présence dans la salive de l'eau oxygénée, de l'ammoniaque et de l'acide azoteux, l'auteur s'est assuré de ce fait que la réaction des azotites sur les papiers réactifs de Griess (papier jaune à la métaphénylène-diamine; papier rouge au sulfanilate d'α-naphtylamine) gagne beaucoup en sensibilité lorsqu'on ajoute à la substance un peu d'acétate d'ammonium. On peut donc recommander l'addition de ce réactif lorsqu'on recherche les nitrites, par exemple dans les eaux au moyen de la méthode de MM. Preusse et Tiemann (*Bull.*, t. **31**, p. 23). L. B.

Emploi de la naphtylamine comme réactif de l'eau oxygénée en présence du sel marin; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1910). — A la suite de recherches sur le pouvoir oxydant de la salive, l'auteur a reconnu que l'eau oxygénée parfaitement pure, en solution très diluée, additionnée d'un peu d'acide acétique, ne réagit pas même au bout de plusieurs semaines sur l'α-naphtylamine. Mais si l'on ajoute un peu de sel marin, la coloration rouge écarlate se produit de suite. L'oxydation va même plus loin; au bout de quelques heures, il se dépose des flocons indigo de naphtaméine. L. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 19.2.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 24 JANVIER 1890.

Présidence de M. Grimaux.

M. E. Grimaux, élu président, adresse ses remerciements à la Société.

Sont nommés membres :

MM. A. Bonnal, A. Lidoff, L. Bouchez.

Sont proposés comme membres :

M. L. Etaix, préparateur à la Faculté des sciences de Lyon, 13, quai des Brotteaux, à Lyon, présenté par MM. Barbier et Roux.

M. le Dr Berlioz, pharmacien, rue de la Vrillière, présenté par MM. Friedel et Béhal.

M. Soisbault, pharmacien de 1re classe, à Lannion (Côtes-du-Nord), présenté par MM. Friedel et Béhal.

M. Amat, professeur au lycée Michelet, 88, rue d'Assas, présenté par MM. Leydié et Joly.

M. Péchar, agrégé, préparateur à l'École normale, 45, rue d'Ulm, présenté par MM. Joly et Leydié.

M. Vèzes, agrégé, préparateur à l'École normale, 45, rue d'Ulm, présenté par MM. Joly et Leydié.

M. Perpérot, chef des travaux chimiques à l'Université, à Lisbonne, présenté par MM. Schutzenberger et Hanriot.

M. Ernest Schlumberger, chimiste manufacturier, présenté par MM. Schutzenberger et Hanriot.

M. P. Buisine, préparateur à la Faculté des sciences de Lille, présenté par MM. Wilm et Hanriot.

M. Béhal communique, au nom de M. Auger et au sien, les résultats obtenus par l'action du chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzine en présence de chlorure d'aluminium. Il se forme dans

cette réaction 60 0/0 du rendement théorique en diéthylbenzine, et une diacétone fusible à 88-89°, l'éthyldiéthyldibenzoylméthane. Cette diacétone se dédouble par la potasse en acide p.-éthylbenzoïque et en éthylphénylpropylcétone bouillant à 150° sous 20 millimètres de pression. Il se forme encore dans cette réaction des corps désignés sous le nom d'acides à sels rouges, dont les auteurs poursuivent la constitution.

M. TANRET, au nom de M. MAQUENNE et au sien, expose les propriétés des inosites dextrogyre et de lévogyre, la première préparée avec la pinite par M. Maquenne, la deuxième par lui, au moyen de la québrachite.

En mêlant des solutions de ces inosites actives, ils ont obtenu une inosite inactive, ou racémo-inosite, dont les propriétés sont tout à fait différentes de celles de ses générateurs. On a là une isomérie analogue à celle des acides tartriques, droit, gauche, racémique et inactif. Dans ce cas, l'inosite ordinaire deviendrait l'inosite inactive par nature. Les auteurs se proposent de continuer leurs recherches sur cette question.

M. A. GAUTIER présente, de la part de M. DOUMER, un travail sur les pouvoirs réfringents moléculaires des sels en solution. L'auteur appelle pouvoir réfringent moléculaire le produit μP_m du pouvoir réfringent spécifique du sel en solution μ (par rapport à l'eau) par le poids moléculaire de ce sel P_m.

Il résulte de ses observations, exécutées aujourd'hui sur 98 substances, que le produit μP_m est constant pour les sels, quelle que soit la nature de leurs acides ou de leurs bases, à la seule condition que le nombre de valences de l'élément métallique soit lui-même constant. Ainsi les chlorures M'Cl ont le produit $\mu P_m = 21,5$ en moyenne; les azotates $M'AzO^3 \mu P_m = 21,7$; les chlorates $= 21,0$. Au contraire, les chlorures bivalents $M''Cl^2$ ont $\mu P_m = 42,8$ en moyenne; les sulfates $M''SO^4 = 47,5$; les carbonates $M''CO^3 = 41,2$; les phosphates $PO^4HM'' = 42,3$.

Le pouvoir réfringent moléculaire des sels dépend du nombre de valences apportées par l'élément métallique et s'accroît pour chaque valence de 20,7 environ.

Les sels doubles ont un pouvoir réfringent moléculaire qui est la somme de ceux des sels simples qui entrent dans leur constitution.

Ces lois conduisent M. Doumer à la notion nouvelle de masses optiquement équivalentes qu'il se propose de développer ultérieurement.

M. A. Gautier ajoute que ces résultats lui avaient été communiqués par l'auteur au commencement de juillet 1889, et qu'il l'avait alors engagé à appliquer ses intéressantes observations à la détermination de la valence du cérium et des métaux des terres rares. Cette nouvelle portée du travail de M. Doumer lui a fait retarder la publication d'études qui l'occupent depuis plusieurs années et qu'il publie, quoique incomplètes encore à quelques égards, pour en garder la propriété, M. B. Walter venant de donner aux *Annales de Wiedemann* une note sur le même sujet, mais où l'auteur n'a examiné que huit sels, nombre insuffisant pour établir et généraliser des lois.

M. Lindet a observé qu'une solution de raffinose absorbe une quantité de chaux d'autant plus grande que la solution est plus concentrée. Cette quantité est inférieure d'un tiers environ à celle qui serait absorbée par une solution de saccharose de même concentration. Le raffinosate de chaux est moins soluble que le sucrate de chaux, et on peut, soit en précipitant par une quantité d'alcool limitée une mélasse de sucraterie saturée de chaux, soit en traitant par une quantité de chaux limitée une mélasse additionnée d'alcool, obtenir un produit sucré plus riche en raffinose que le produit primitif, et, en répétant plusieurs fois l'opération, parvenir peut-être à extraire de la mélasse le raffinose qu'elle contient.

MM. Lebel et Weyer ont tenté de déterminer les formes cristallines du bromure de carbone qui est un octaèdre orthorhombique très voisin du cube. La bissectrice aiguë des axes optiques coïncide avec la ligne des sommets aigus. Les auteurs ont aussi pu observer les anneaux dans le bromoforme qui est à un seul axe optique.

Cette étude a été entreprise dans l'intention de déterminer jusqu'à quel point l'hypothèse du tétraèdre régulier, servant de base aux démonstrations de M. V. t'Hoff se vérifie dans les formes cristallines.

M. Friedel présente, de la part de M. Istrati, un certain nombre de notes provenant du laboratoire de Bucharest.

M. Istrati, dans l'action de l'acide azotique fumant sur la benzine perchlorée, a obtenu de la quinone perchlorée. Il a constaté la transformation de la benzine paradichlorée en son isomère méta par l'action du peroxyde de plomb.

M. Pétricou propose d'effectuer les chlorurations des corps aromatiques par l'action du chlore en présence de chlorure d'étain.

MM. Edeleano et Budeshteano décrivent des acides aromati-

ques non saturés obtenus par l'action des chlorures d'acides sur les aldéhydes.

M. Georgesco, faisant réagir l'acide sulfurique sur le phénol tribromé, a obtenu des produits de bromuration du phénol plus avancés, ainsi qu'une francéine.

M. Verneuil présente, de la part de M. Terreil, un thermomètre destiné à prendre les points de fusion des corps gras, et décrit quelques résultats obtenus à l'aide de cet appareil sur les points de fusion des mélanges de corps gras.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 9. — Recherches sur les sulfines ; par M. G. PATEIN.

Nous avons indiqué (*Bull.*, t. 49, p. 678) la manière de préparer les cyanures doubles de sulfines et d'argent ; nous avons ainsi obtenu quatre de ces composés.

I. $(CH^3)^3SCAz.AgCAz$. — Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, non déliquescentes ; lorsqu'il est obtenu par évaporation, il est formé de petits cubes; il est soluble dans l'eau, qui le décompose en faible partie, très soluble dans l'alcool sans décomposition, insoluble dans l'éther. Il fond à 145-146° sans décomposition, mais il s'altère bientôt si l'on dépasse cette température. La solution aqueuse du sel, distillée avec un léger excès de cyanure de potassium, a dégagé de l'ammoniaque et du sulfure de méthyle.

Première analyse.

Matière	0,3548
CO^2	0,3208
H^2O	0,1284

			Théorie pour $(CH^3)^3SCAz.AgCAz$.
d'où	C 0/0	24.65	25.31
	H 0/0	4.02	3.79

Deuxième analyse.

Matière	0,2685
AgCl	0,161

			Théorie pour $(CH^3)^3SCAz.AgCAz$.
d'où	Ag 0/0	45.10	45.56

II. $(C^2H^5)^3SCAz.AgCAz$. — Il se présente sous la forme d'une masse cristalline déliquescente ; on peut cependant l'obtenir sous forme de longues aiguilles en soumettant à une évaporation rapide une solution alcoolique fortement éthérée. Ses propriétés sont les mêmes que celles du corps précédent ; il se dissout dans l'alcool en toutes proportions. Le point de fusion est 25-26°.

Première analyse.

Matière		0,2864
CO^2		0,3554
H^2O		0,1526

			Théorie pour $(C^2H^5)^3SCAz.AgCAz$.
d'où	C 0/0	33.83	34.44
	H 0/0	5.91	5.38

Deuxième analyse (dosage du cyanogène).

Matière	0,233
AgCAz	0,223

			Théorie pour $(C^2H^5)^3SCAz.AgCAz$.
soit	CAz 0/0	18.54	18.63

III. $\left\{ \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ (C^2H^5) \end{matrix} \right\}$ SCAz.AgCAz. — Masse cristalline fort déliquescente, soluble dans l'alcool ; le point de fusion est 78-79°.

Première analyse.

Matière	0,2238
CO^2	0,2302
H^2O	0,091

			Calculé.
d'où	C 0/0	28.04	28.68
	H 0/0	4.51	4.38

Deuxième analyse.

	Matière	0,2644
	CO^2	0,2734
	H^2O	0,1096
d'où	C 0/0	28.23
	H 0/0	4.65

IV. $\left\{ \begin{matrix} (C^2H^5)^2 \\ (CH^3) \end{matrix} \right\}$ SCAz.AgCAz. — Ce composé est des plus déliquescents et des plus difficiles à obtenir ; il fond à 45-46°.

Première analyse.

	Matière		0,4966
	CO^2		0,5706
	H^2O		0,2244
			Calculé.
d'où	C 0/0	31.33	31.69
	H 0/0	5.02	4.90

Deuxième analyse.

	Matière	0,2684
	CO^2	0,5706
	H^2O	0,1234
d'où	C 0/0	31.37
	H 0/0	5.10

On voit donc que ces quatre cyanures doubles sont susceptibles de cristalliser ; ils sont fort déliquescents, sauf le composé triméthylique, et ils le sont d'autant plus que le radical éthyle y entre en plus forte proportion ; il en est de même pour les points de fusion, qui vont en diminuant à mesure que la proportion du radical méthyle diminue également.

V. $(CH^3)^3SCAz$. — Après avoir obtenu les cyanures doubles de sulfines et d'argent, nous avons cherché s'ils pouvaient servir à la préparation des cyanures de sulfines eux-mêmes. Pour cela, deux moyens ont été employés : le cyanure de potassium et l'hydrogène sulfuré.

1° *Emploi du cyanure de potassium.* — On a opéré comme pour les carbylamines ; le cyanure double, dissous dans l'eau, a été additionné d'une solution concentrée de cyanure de potassium, et le liquide soumis à la distillation. Dans le cas de la triméthylsulfine, il s'est formé de l'ammoniaque et du sulfure de méthyle ; le cyanure de triméthylsulfine n'est donc pas un composé volatil, et nous avons cherché à l'isoler par les dissolvants, après traitement au cyanure de potassium, ce qui ne nous a donné aucun résultat.

2° *Emploi de l'hydrogène sulfuré.* — En solution alcoolique, l'argent du cyanure double n'est pas précipité entièrement ; en solution aqueuse, la précipitation est complète, mais il se forme en même temps un sulfocyanure de sulfine et du carbonate pendant l'évaporation.

3° *Action de l'acétonitrile.* — Nous avons alors cherché à obtenir directement les cyanures de sulfines, comme les iodures, en traitant les sulfures d'éthyle et de méthyle par les éthers cyanhydriques. On a chauffé en tubes scellés un mélange de sulfure de

méthyle et d'acétonitrile (dans la proportion d'une molécule de l'un pour une molécule de l'autre) ; la température a été maintenue pendant plusieurs heures à 120° ; il n'y avait aucune pression dans les tubes à leur ouverture, et en soumettant le liquide à la distillation fractionnée, on a pu séparer assez facilement deux produits, l'un passant facilement aux environs de 75° (acétonitrile), l'autre aux environs de 40° (sulfure de méthyle) ; il n'y avait aucune trace de cyanure.

Même résultat avec le sulfure d'éthyle.

4° *Action des carbylamines.* — En remplaçant l'acétonitrile par la méthylcarbylamine, les résultats furent les mêmes ; il ne se forma également aucune trace de cyanure ; il n'y a donc pas d'union directe des sulfures alcooliques et des carbylamines, ce qui n'a rien d'étonnant ; on sait, en effet, qu'on n'a pu d'aucune façon combiner directement l'ammoniaque avec les sulfures, et que les carbylamines présentent dans leurs réactions les plus grandes ressemblances avec l'ammoniaque.

Ces différents moyens ayant échoué, il ne nous restait plus, pour obtenir les cyanures de sulfines, qu'une seule ressource, c'était de faire agir directement l'acide cyanhydrique sur les oxydes de sulfines ; ce moyen nous a réussi. Voici comment on a opéré : on a préparé l'iodure de triméthylsulfine, puis on a fait agir dessus l'oxyde d'argent humide en quantité suffisante pour le transformer complètement en oxyde $(CH^3)^3S.OH$; cela fait, la solution aqueuse de l'oxyde a été évaporée à consistance sirupeuse, reprise par l'alcool à 90°, filtrée et traitée par une solution aqueuse concentrée d'acide cyanhydrique en léger excès ; le produit fut soumis à l'évaporation dans le vide en présence d'acide sulfurique et se prit en une masse cristalline, qui fut redissoute dans l'alcool à 95° et reprécipitée par l'éther à 65°, puis soumise de nouveau à l'évaporation dans le vide sec. Les cristaux obtenus sont de petits cubes incolores, déliquescents, solubles dans l'eau, l'alcool, insolubles dans l'éther, perdant leur acide cyanhydrique sous l'influence des acides étendus, en se transformant en sels correspondants, se combinant au cyanure d'argent pour donner les cyanures doubles que nous avons décrits, et à l'iodure d'argent pour donner le composé $(CH^3)^3SCAz.AgI$, corps soluble jouissant des propriétés physiques des cyanures doubles. Dans ce mode de préparation, il ne se forme pas de sulfocyanure, mais le produit contient un peu de carbonate, dont la formation est difficile à éviter.

Ce cyanure est un véritable sel ; si on chauffe sa solution aqueuse à 160° avec de la potasse, il est décomposé, et le sulfure de mé-

thyle est régénéré, tandis qu'il se forme en même temps de la méthylamine.

Les cyanures des autres sulfines peuvent s'obtenir de la même façon, mais on ne les obtient purs qu'avec les plus grandes difficultés.

VI. $(CH^3)^2S.ZnBr^2$. — Nous avons indiqué (*Bull.*, t. 50, p. 201) l'action du zinc métallique sur le bromure de sulfure méthylique $(CH^3)^2SBr^2$; 20 grammes de ce bromure, en solution dans l'alcool absolu, ont dissous 5gr,95 de zinc, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour saturer le brome du composé (celle-ci étant 5gr,85). Le produit se présentait alors sous la forme d'une solution incolore, neutre au tournesol, ne décomposant pas les carbonates, et qui a été soumise à l'évaporation dans le vide en présence d'acide sulfurique ; ce liquide est devenu fort visqueux, et ce n'est qu'au bout d'un temps fort long qu'on a pu y voir se former quelques cristaux. Nous y avons dosé le zinc et le brome :

	I.	II.	III.
Matière	0,623	0,569	0,5097

			Calculé pour $(CH^3)^2S.ZnBr^2$.
Br	0,352	soit 56.00 %	55.74 %
Br	0,3207	56.36	»
ZnS	0,178	23.38	22.64

Le brome et le zinc sont donc en léger excès dans le composé, ce que nous attribuons à une légère volatilisation du sulfure de méthyle pendant les opérations.

Ce corps est soluble dans l'eau, l'alcool, insoluble dans l'éther ; la solution aqueuse a une réaction acide et décompose les carbonates ; par la chaleur, il devient rapidement fluide ; si l'on chauffe davantage, il y a décomposition : le produit noircit, il se dégage du sulfure de méthyle, un liquide d'odeur infecte, et le liquide distillé, traité par le nitrate d'argent, donne un précipité de bromure d'argent ; le résidu de la distillation est formé d'un mélange de bromure de zinc et de charbon. Maintenu quelque temps dans le vide à 100°, il ne s'est pas altéré.

Par addition de chlorure mercurique à sa solution aqueuse, il se forme un précipité blanc auquel le dosage du mercure assigne la formule $(CH^3)^2SHg<^{Br}_{Cl}$.

Ces différentes réactions montrent bien l'existence d'une combinaison du bromure de zinc avec le sulfure de méthyle ; dans ce bromure double, le zinc se comporte comme dans les sels de zinc

ordinaires ; il précipite par H^2S en présence d'acétate de soude ; il donne, par la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités solubles dans un excès du réactif, et précipite en jaune-rougeâtre par le ferrocyanure ; quant au sulfure de méthyle, il se trouve mis en liberté à mesure de la précipitation du zinc.

Action de l'acétate d'argent et de l'éthylate de sodium sur les sulfines. — En traitant l'iodure de triméthylsulfine par l'acétate d'argent, nous avons obtenu de l'iodure d'argent, qui a été séparé par filtration, et de l'acétate de triméthylsulfine. Nous avons cherché de même, le sulfure de méthyle se comportant vis-à-vis du brome comme l'éthylène, quelle serait l'action de l'acétate d'argent sur le bromure de sulfure méthylique $(CH^3)^2SBr^2$. Les corps ont été mélangés dans l'alcool à 95°, puis chauffés en tubes scellés à 100° pendant plusieurs heures ; la décomposition a été complète, mais on n'a pu retirer du produit qu'un peu de sulfure de méthyle, du bromure et de l'acétate de triméthylsulfine.

Nous avons également étudié l'action de l'éthylate de sodium sur les iodures de triméthylsulfine et de triéthylsulfine ; ces iodures, additionnés d'éthylate, ont été chauffés en tubes scellés à 100° pendant douze heures ; le liquide s'est légèrement coloré ; à l'ouverture des tubes, il s'est dégagé un peu de gaz à odeur sulfurée, puis le liquide a été soumis à la distillation ; le résidu de la distillation était de l'iodure de sodium, et le produit distillé, précipité par l'eau, lavé et séché, puis distillé de nouveau, a été reconnu pour du sulfure de méthyle ou du sulfure d'éthyle, suivant la sulfine employée. Ainsi l'action de l'éthylate de sodium montre que, dans l'union des éthers simples et des sulfures alcooliques, les radicaux reliés par le soufre se séparent assez facilement, le sulfure alcoolique étant régénéré et l'éther simple se comportant comme s'il eût été primitivement seul ; c'est, du reste, ce que va nous montrer encore mieux l'action de l'ammoniaque.

Action de l'ammoniaque sur les sulfines. — Nous avons montré (*Bull.*, t. **50**, p. 201) que lorsqu'on traite le bromure de sulfure méthylique $(CH^3)^2SBr^2$ par un excès d'ammoniaque aqueuse et qu'on fait évaporer dans le vide en présence d'acide sulfurique, on obtient, comme résidu du bromure d'ammonium, l'oxysulfure $(CH^3)^2SO$, qui s'était formé en même temps, se volatilisant dans ces conditions. Si, au lieu de faire évaporer la solution ammoniacale dans le vide, on la soumet à la distillation au bain-marie, on la débarrasse ainsi de l'excès d'ammoniaque, et il distille en même temps un peu de sulfure méthylique ; le résidu de la distillation a été additionné d'acide chlorhydrique, puis évaporé d'abord à l'étuve

à 100°, ensuite, lorsque le produit commence à jaunir, dans le vide en présence d'acide sulfurique : le résidu blanc jaunâtre a été traité par l'alcool absolu, qui a laissé la partie blanche formée de chlorhydrate d'ammoniaque et a dissous la partie jaune, qui n'était autre chose que le bromure de sulfure régénéré. En faisant agir l'ammoniaque aqueuse, non plus à froid, mais à 100°, malgré plusieurs heures de chauffe en tubes scellés, les résultats ont été les mêmes : le bromure de sulfure méthylique est donc incapable de se combiner à l'ammoniaque, comme le fait le bromure d'éthylène.

Nous avons également cherché si les iodures de sulfines pouvaient se combiner à l'ammoniaque, d'après la méthode de Hofmann ; on a opéré sur $(C^2H^5)^3SI$ et sur $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)^2\\ CH^3\end{matrix}\right\}SI$, qui ont été traités par une solution de gaz ammoniac anhydre dans l'alcool absolu.

A froid, l'action est nulle, et après évaporation dans le vide sec, on retrouve l'iodure de sulfine non attaqué ; on a alors chauffé en tubes scellés pendant plusieurs heures à 100° chacun des iodures avec un excès de solution alcoolique d'ammoniaque, puis le contenu des tubes a été soumis à la distillation. Le liquide distillé, neutralisé par l'acide chlorhydrique, a été précipité par l'eau, lavé, séché sur du chlorure de calcium et redistillé ; il passait de 90 à 92° ; c'était du sulfure d'éthyle. Quant au résidu de la distillation, il a été évaporé à siccité ; on a obtenu ainsi une certaine quantité de cristaux dans lesquels on n'a trouvé, par fusion avec le nitrate de potasse, que des traces de soufre, et qui ont été reconnues comme un mélange d'iodure d'ammonium et d'iodhydrate de méthylamine. Sous l'influence de l'ammoniaque, l'éther simple, qui était relié par le soufre au sulfure alcoolique, se sépare donc de celui-ci pour donner des amines.

Quand on traite une molécule de sulfure d'éthyle par une molécule de brome, on obtient un liquide jaune, soluble dans l'eau, d'une odeur allylique très prononcée et provoquant le larmoiement d'une façon considérable ; le brome, en effet, donne dans ces conditions le produit d'addition $(C^2H^5)^2SBr^2$ et une série de dérivés bromés ; ayant sursaturé le liquide par de l'ammoniaque aqueuse, nous avons vu toute odeur disparaître, sauf celle de l'ammoniaque, et nous avons soumis le produit à la distillation ; avec les vapeurs ammoniacales, il passa un corps huileux, peu miscible à l'eau, qui a cristallisé par le refroidissement ; ces cristaux ont été séparés par un traitement à l'éther qui les a dissous, puis, celui-ci ayant été évaporé, ont été purifiés par sublimation ménagée. Ces cristaux,

qui se forment en proportions des plus minimes, sont très légers, blancs, presque insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et l'éther; ils fondent à 73-74°; ils sont neutres au tournesol et se combinent aux acides pour donner des sels très solubles dans l'eau; le chlorhydrate a fourni avec le chlorure d'or un chloraurate cristallisé, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther et s'altérant assez facilement. L'analyse indiquerait pour ce corps la formule $C^7H^{16}Az^2S$, qui paraît bien improbable; mais la faible quantité du produit obtenu ne nous a pas permis d'élucider cette question.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Gautier.)

N° 10. — Sur de nouvelles propriétés chimiques de l'extrait alcoolique de levure de bière; par M. J. de REY-PAILHADE.

Délayons de la levure de bière des brasseries, lavée et pressée, dans son poids d'alcool à 86° et filtrons; on obtient un liquide à 45° d'alcool environ, d'une couleur jaune clair, limpide et d'une réaction légèrement acide. Cette liqueur jouit de propriétés chimiques dignes d'être signalées.

Dans un petit flacon de 8 centimètres cubes, versons 5 centimètres cubes de cette liqueur, puis ajoutons-y soit 1 gramme de soufre lavé, soit 1 centimètre cube d'éther saturé de soufre, agitons quelques minutes en bouchant avec le pouce et fermons vivement par un bouchon portant inférieurement un petit morceau de papier imprégné d'acétate de plomb. Le papier noircit rapidement; il y a donc eu production d'hydrogène sulfuré.

On connaît déjà un exemple d'une réaction semblable : le soufre ajouté à une solution concentrée d'acide iodhydrique donne H^2S à froid (1). Sans faire aucune hypothèse prématurée, et pour la facilité des explications seulement, j'ai déjà proposé de désigner provisoirement, sous le nom de *philothion*, le corps ou l'ensemble des corps contenus dans l'extrait alcoolique de levure de bière, qui donnent H^2S avec le soufre (2).

En dosant l'hydrogène sulfuré formé à l'aide de la teinture d'iode dans un dispositif spécial, on trouve qu'un litre de liqueur fraîchement préparée peut fournir environ 10 milligrammes de H^2S.

L'extrait alcoolique de levure de bière, exposé à l'air, à la température ordinaire, perd dans deux ou trois jours la propriété de

(1) BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.*, t. **31**, p. 310.
(2) *Comptes rendus*, t. **106**, p. 1681.

donner H^2S avec le soufre; en d'autres termes, le philothion est détruit par l'air. Ce phénomène se produit beaucoup plus vite à chaud. L'extrait enfermé dans un flacon *absolument plein* et mis à l'abri de l'air conserve le pouvoir d'agir sur le soufre. La liqueur, saturée de gaz azote pur et maintenue à l'abri de l'air, conserve aussi le pouvoir de produire H^2S avec le soufre, tandis que le gaz oxygène pur la lui fait perdre. L'action destructive de l'air sur le philothion est donc uniquement due à l'oxygène.

On constate facilement par des dosages d'oxygène, exécutés au moyen de la méthode volumétrique de M. Schutzenberger, que l'extrait récemment préparé consomme en quatre ou cinq heures, à la température de 40°, tout l'oxygène dissous, soit environ $4^{cc},5$ par litre.

Le chlore, le brome et l'iode détruisent le philothion instantanément.

L'extrait alcoolique de levure de bière, nettement acidifié par HCl ou SO^4H^2, ne produit presque plus de H^2S; le philothion n'est pas détruit cependant, car il suffit de ramener la liqueur à l'état primitif, au moyen d'un alcali, pour obtenir de l'hydrogène sulfuré.

La liqueur décolorée par le noir animal ne contient presque plus de philothion.

L'extrait alcoolique de levure jouit d'un pouvoir hydrogénant assez puissant : il décolore, en liqueur légèrement acide, le carmin d'indigo et la teinture alcoolique de tournesol. L'expérience se fait dans des flacons absolument pleins. Il faut environ quinze heures à la température ordinaire, et bien moins à 40°, pour faire disparaître une légère coloration par le carmin d'indigo. C'est un phénomène d'hydrogénation, car la liqueur décolorée, agitée à l'air, reprend immédiatement une teinte bleue.

Un litre d'extrait réduit, au bout de plusieurs jours, près d'un demi-gramme de carmin sec.

Cette action hydrogénante est due au philothion; trois faits le prouvent :

1° Le carmin n'est plus décoloré par une liqueur dont on a détruit le philothion par une exposition de plusieurs jours à l'air;

2° Le carmin n'est plus réduit par une liqueur agitée avec du soufre à l'abri de l'air, et d'où H^2S formé a été chassé par un courant d'acide carbonique;

3° Quand on a décoloré une certaine quantité de carmin par une liqueur fraîche, on constate qu'elle renferme moins de philothion.

La safranine et le rouge Bordeaux ne sont pas décolorés par l'extrait alcoolique de levure.

A l'aide d'un intermédiaire, le philothion réduit très rapidement le carmin d'indigo. On met quelques grammes de soufre dans un petit flacon, et on achève de remplir avec de l'extrait frais coloré par du carmin d'indigo; on bouche et on agite. Après quelques minutes, la teinte bleue a disparu, mais elle reparaît dès qu'on ouvre le flacon. Ce phénomène s'explique facilement. Le philothion et le soufre donnent H^2S, qui, sous l'action du carmin bleu, est déshydrogéné avec dépôt de soufre et formation de carmin incolore (carmin hydrogéné). Mais, dès que ce carmin incolore est formé, il entre en combinaison avec l'oxygène libre dissous dans la liqueur et redevient carmin bleu en produisant H^2O.

Cette succession de phénomènes se produit jusqu'à épuisement de tout l'oxygène libre et réduction finale du carmin d'indigo.

Tout ce qui précède se rapporte à un extrait naturel, c'est-à-dire légèrement acide. Divers essais ont été faits avec une liqueur rendue préalablement basique.

L'extrait alcoolique de levure de bière, alcalinisé par de la soude caustique, consomme l'oxygène libre et réduit le carmin d'indigo en peu de minutes. L'effet est le même, mais moins rapide avec le carbonate de sodium. La liqueur alcaline, conservée dans un flacon absolument plein, puis légèrement acidifiée, donne H^2S avec le soufre. L'extrait alcalinisé et exposé à l'air perd cette propriété en peu de temps. L'effet des alcalins est donc de rendre le philothion beaucoup plus sensible à l'action de l'oxygène.

Le philothion et le soufre donnant H^2S, il me paraît évident que le philothion et l'oxygène forment H^2O.

J'ai trouvé le philothion dans la plupart des tissus animaux (1), et j'ai aussi prouvé qu'en classant les tissus d'un même animal suivant leur affinité pour le soufre, on obtient le même ordre qu'en les classant suivant leur affinité pour l'oxygène (2). Enfin, j'ai également montré que le philothion existe dans les parties jeunes et actives des végétaux. Ce dernier fait est contrôlé par les observations de MM. Selmi et Pollaci (3). Ces auteurs ont constaté dès 1875, mais sans en tirer aucune conséquence, que les bourgeons de certaines plantes, saupoudrées de soufre, dégagent un peu de H^2S.

Cet ensemble de faits donne à prévoir que dans la cellule vi-

(1) *Comptes rendus*, t. **106**, p. 1681, et t. **107**, p. 43.

(2) *Comptes rendus*, t. **108**, p. 356.

(3) Selmi, *Centralblatt chem.*, année 1875. — Pollaci, *Gazzetta chimica italiana*, année 1875.

vante le philothion joue un rôle physiologique, peut-être important. Dans une autre communication, j'exposerai les résultats d'expériences instituées pour déterminer par quel jeu chimique s'exerce ce rôle physiologique.

N° 11. — Sur la vitesse de dissolution de quelques minéraux carbonatés dans les acides; par M. W. SPRING.

Les résultats obtenus par l'étude de la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans les acides m'ont engagé à déterminer aussi la vitesse de dissolution d'autres carbonates. On pouvait espérer recueillir quelques renseignements nouveaux sur l'influence exercée par les propriétés physiques des carbonates et s'assurer si leur nature chimique entre comme facteur prépondérant, ou non, dans le phénomène de la dissolution.

Le nombre de carbonates qui se prêtent à des mesures de vitesse de dissolution précises n'est pas bien grand. En effet, pour obtenir des résultats comparables entre eux, il est indispensable d'opérer sur des cristaux définis, de grandes dimensions, et non sur des masses, plus ou moins compactes, formées par l'agglomération de petits cristaux diversement orientés. Les recherches entreprises sur le marbre m'ont montré, en effet (1), que des fragments taillés dans un même bloc ne se dissolvent pas également vite. Au contraire, le spath d'Islande, par suite, sans doute, de son homogénéité cristalline, fournit toujours les mêmes résultats dans des conditions égales de température et d'orientation des faces soumises à l'action des acides.

J'ai dû, par conséquent, borner mes recherches aux carbonates cristallisés *naturels* dont il m'a été possible de me procurer des échantillons convenables, savoir : l'*aragonite*, la *withérite*, la *dolomie*, la *smithsonite*, la *cérusite*, l'*azurite*. J'ai examiné aussi la malachite compacte dont j'avais un échantillon se distinguant par une grande homogénéité.

Je puis me dispenser de décrire la méthode employée dans ces mesures de vitesses de réaction; je l'ai fait connaître à l'occasion de mes recherches sur la dissolution du spath d'Islande.

Voici, résumés en un tableau, les résultats obtenus en se servant soit d'une solution d'acide chlorhydrique à 10 0/0, soit d'une solution équivalente d'acide azotique.

La première partie du tableau se rapporte à la température de 15°; la seconde, moins complète, à la température de 35°. Le

(1) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique* (3), t. 13, 1887.

manque de matière première m'a empêché d'opérer, pour tous les carbonates, à une température différant de 15°.

Les nombres reproduits dans ces tableaux expriment le volume de CO^2 dégagé, dans l'unité de temps (1^s) après des débits de 25 en 25 centimètres cubes de gaz, par centimètre carré de surface d'attaque. Ils sont la moyenne de trois à cinq séries d'observations, suivant le cas.

CO^2.	ARAGONITE, face g'.	WITHÉRITE.	CÉRUSITE, face g'.	AZURITE.	DOLOMIE.	SMITHSONITE.	MALACHITE.
			TEMPÉRATURE DE 15°.				
25......	0,0452	0,122	0,072	0,0308	0,0024	0,0083	0,022
50......	0,0425	0,115	0,068	0,0293	0,0022	0,0077	0,021
75......	0,0398	0,113	0,064	0,0280	0,0021	0,0074	0,019
100......	0,0367	0,108	0,059	0,0258	0,0020	0,0068	0,018
125......	0,0344	0,102	0,056	0,0245	0,0018	0,0064	0,017
150......	0,0316	0,098	0,052	0,0230	0,0017	0,0058	0,015
175......	0,0288	0,088	0,048	0,0215	0,0016	0,0053	0,014
200......	0,0262	0,083	0,043	0,0202	0,0014	0,0047	0,012
225......	0,0235	0,078	0,040	0,0185	0,0013	0,0043	0,011
250......	0,0210	0,072	0,038	0,0170	0,0012	0,0040	0,097
			TEMPÉRATURE DE 35°.				
25......	»	0,406	»	0,0620	0,0046	0,0142	0,037
50......	»	0,380	»	0,0582	0,0014	0,0135	0,085
75	»	0,352	»	0,0552	0,0041	0,0124	0,033
100......	»	0,326	»	0,0511	0,0038	0,0116	0,031
125......	»	0,297	»	0,0480	0,0035	0,0110	0,027
150......	»	0,274	»	0,0445	0,0033	0,0103	0,026
175......	»	0,246	»	0,0412	0,0030	0,0090	0,023
200.....	»	0 223	»	0,0340	0,0027	0,0080	0,021
225......	»	0,196	»	0,0310	0,0024	0,0072	0,019
250......	»	0,168	»	0,0275	0,0022	0,0064	0,097

Conclusions. — 1° Tous ces carbonates se dissolvent également vite dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique (1). S'il est permis de généraliser cette remarque, on dira que, comme pour le marbre et le spath d'Islande, la vitesse de dissolution est indépendante de la nature chimique des acides monobasiques inorganiques; ou bien encore la vitesse de dissolution est une grandeur constante pour chaque espèce de carbonate. Le phénomène paraît donc dépendre surtout des facteurs *physiques* et non *chimiques*.

2° La vitesse de dissolution augmente rapidement avec la température, mais d'une manière inégale d'un carbonate à un autre.

(1) La cérusite n'a été soumise qu'à l'action de l'acide azotique.

Si l'on adopte une *formule exponentielle* pour exprimer la relation de la vitesse avec la température, comme je l'ai démontré pour le spath, on calcule aisément les valeurs de x satisfaisant l'équation :

$$v_{35} = v_{15} \times 2^{\frac{35-15}{x}}.$$

On trouve :

Carbonates.	Valeurs de x.
Withérite	1,15
Azurite	1,98
Dolomie	2,13
Smithsonite	2,58
Malachite	2,67

Ce tableau démontre l'inégale influence de la température sur la vitesse de dissolution; x entrant comme *diviseur* dans la formule précédente, on voit que l'influence est la plus grande pour la withérite et la plus faible pour la malachite.

3° Il résulte de là qu'une comparaison des vitesses de dissolution des carbonates, à une température donnée, ne peut fournir de résultat d'une valeur scientifique générale. Cependant on peut, à simple titre de renseignement, comparer les vitesses mentionnées dans le premier tableau pour la température de 15° avec celle du spath pour la même température. On obtient alors le tableau suivant, dans lequel la vitesse pour le spath est représentée par l'unité.

Carbonates.	Vitesses comparées à celle du spath.
Withérite	1,284
Cérusite	0,757
Aragonite	0,476
Azurite	0,334
Malachite	0,231
Smithsonite	0,087
Dolomie	0,025

Les différences de vitesses sont considérables : la dolomie, par exemple, se dissout quarante fois plus lentement que le spath.

Il est évident qu'on ne peut chercher la cause de ce phénomène dans la nature *chimique* seule des carbonates. On est en présence d'une action compliquée dont les éléments nous sont absolument inconnus.

4° Si l'on trace les courbes des vitesses de dissolution des carbonates en prenant comme ordonnées les vitesses et comme abscisses les degrés de concentration de l'acide, on constate que l'on

obtient très sensiblement *des droites*. La vitesse est donc inversement proportionnelle à la concentration de l'acide, ainsi que je l'ai trouvé pour le spath et pour le marbre.

Cependant le point de rencontre de la *courbe* avec l'axe des abscisses ne se trouve pas au point donnant la concentration *zéro*, mais il tombe d'autant plus *en deçà* qu'on a affaire à un carbonate se dissolvant plus lentement. Il y a donc pour chaque corps une concentration à partir de laquelle la dissolution ne se fait plus proportionnellement à celle-ci; on doit même dire plus : pour une concentration d'acide suffisamment réduite, la dissolution paraît *pratiquement nulle*.

Ce fait me paraît avoir une certaine importance, parce qu'il tend à montrer que les carbonates naturels ne se laissent entamer régulièrement que si l'acide agit *par sa masse*.

N° 12. — Sur la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans l'acide chlorhydrique; par M. W. SPRING.

J'ai déterminé, il y a quelques années (1), la vitesse de dissolution du spath d'Islande dans un certain nombre d'acides. J'ai reconnu, comme Boguski l'avait déjà fait pour le marbre, que la vitesse est indépendante de la nature chimique des acides inorganiques dont les sels de calcium sont solubles, et qu'elle est proportionnelle à la concentration des acides pour des températures basses; pour des températures plus élevées (55°) la vitesse diminue plus rapidement que la concentration.

En comparant, en outre, la vitesse de dissolution de sections taillées perpendiculairement à l'axe optique, ou parallèlement à celui-ci, j'ai trouvé que ces vitesses étaient, très approximativement, dans le rapport des indices de réfraction correspondant aux sections mentionnées.

Mon ami, M. G. Césaro (2), bien connu par ses beaux travaux de cristallographie, a soumis mes résultats au calcul, en vue de les comparer avec ceux que Boguski avait obtenus pour le marbre, et surtout afin de vérifier si la proportionnalité observée entre les vitesses de réaction des sections perpendiculaires et parallèles à l'axe optique et l'élasticité optique se maintient aussi pour les faces de clivage comparées avec l'une des deux autres sections. L'accord entre les résultats de mes mesures et ceux du calcul est aussi complet que possible.

(1) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique* (3), t. **14**, 1887.
(2) *Annales de chimie et de physique* (6), t. **17**, p. 5 et 37; 1889.

A l'époque où j'ai fait mes expériences, je n'avais pas pensé à comparer la vitesse de dissolution des faces de clivage avec la vitesse des autres faces, parce que je ne connaissais pas la valeur de l'élasticité optique pour les diverses directions du spath. Le calcul de M. Césaro, fait après mes observations, augmente de beaucoup la probabilité de leur exactitude.

La formule donnée par M. Césaro pour exprimer la vitesse de réaction v d'une section quelconque d'un cristal de spath est :

$$v = \sqrt{a^2 \overline{\sin}^2 \varphi + c^2 \overline{\cos}^2 \varphi},$$

et l'on a, pour le spath, a (ou l'élasticité minima) $= 0{,}60294$ et c (ou l'élasticité maxima) $= 0{,}6728$; φ est l'angle que fait une face avec l'axe optique. Si le clivage est pris pour face d'attaque, on a $\varphi = 44° 36' 34''$.

M. Césaro a calculé, à l'aide de ces données, la vitesse v pour la face d'attaque b' tangente aux arêtes culminantes du rhomboèdre de clivage. Dans ce cas $\varphi = 26° 15' 14''$, et $v = n \times 1{,}09416$. Il est intéressant de vérifier si l'expérience et la théorie sont aussi d'accord pour cette direction.

M. Césaro fait remarquer, en outre, au sujet des relations de la vitesse de réaction avec la température, que mes observations paraissent s'exprimer plus exactement par une formule parabolique telle que

$$v = u(0{,}001\,T^2 + 0{,}775),$$

que par l'exponentielle :

$$v = u \,.\, 2^{\frac{T-15}{20}},$$

que j'avais proposée.

En effet, la formule parabolique donne :

Pour $T = 15$ .... $v_{15} = u$
» $T = 35$ .... $v_{35} = 2u$
» $T = 55$ .... $v_{55} = 3.8u$

puis :

$$\frac{u_{35}}{u_{15}} = 2 \qquad \text{et} \qquad \frac{u_{55}}{u_{35}} = 1.90,$$

or j'avais trouvé pour ces rapports : 2.05 et 1.90, ce qui est, comme le fait remarquer M. Césaro, une concordance absolue. Toutefois M. Césaro pense que la formule exponentielle est plus probable, surtout parce que la formule parabolique admet *un minimum* de vitesse pour une température donnée, tandis qu'il semble, *a priori*, que la vitesse doive décroître indéfiniment avec T. Pour résoudre la question, il suffirait de faire quelques mesures de vi-

tesse de réaction à des températures intermédiaires, notamment à des températures inférieures à 15°. En effet, à 0°, la vitesse moyenne serait $v = \frac{u}{20,75} = 0,5946\, u$ d'après la formule exponentielle, tandis que la formule parabolique demanderait $v_{0^\circ} = 0,775\, u$. La différence est assez grande pour ne pas échapper à l'observation.

Devant les résultats du calcul de M. Césaro, j'ai cru utile de compléter mon premier travail.

J'ai pu constater qu'effectivement la vitesse de la dissolution est liée à l'élasticité de la face d'attaque, quelle que soit sa direction autour de l'axe optique du cristal et, qu'en outre, la vitesse varie avec la température suivant une exponentielle, ainsi que je l'avais annoncé dans un premier travail (1). Enfin, en perfectionnant la méthode suivie pour mesurer les vitesses de dissolution, j'ai constaté qu'un terme de l'équation exponentielle figurant dans mon premier travail devait être changé; on doit écrire :

$$v = u \,.\, 2^{\frac{t-15}{14,27}} \quad \text{au lieu de} \quad v = u \,.\, 2^{\frac{t-15}{20}}.$$

Il est clair que ce changement n'altère pas les rapports de vitesse relative à des faces diverses, car le coefficient exponentiel disparaît dans le rapport des vitesses pour une même température.

Avant de reproduire les résultats numériques nouveaux, je ferai connaître, en abrégé, le perfectionnement que j'ai cru devoir apporter à la méthode pour éliminer deux causes d'erreur.

Dans mes premières recherches, la vitesse de dissolution du spath était déduite du temps nécessaire au dégagement de 25 centimètres cubes de CO^2. La surface d'attaque restait constante, parce que l'on soustrayait à l'action de l'acide cinq des six faces du parallélipipède de spath, en les enduisant de cire : la sixième face se dissout alors parallèlement à elle-même si la réaction ne dure pas très longtemps.

On employait une solution d'acide (HCl, $HAzO^3$, $HClO^4$, etc.) à 10 0/0 en quantité justement nécessaire pour fournir 500 centimètres cubes de CO^2 à 0° et sous 760 millimètres de pression. On avait, de cette façon, par définition, le *dernier* point de la courbe des réactions.

L'anhydride carbonique produit par l'action de l'acide était reçu dans une cloche graduée, placée dans une petite cuve à eau. Pour éviter, autant que possible, la dissolution de CO^2 dans l'eau de la

(1) *Loc. cit.*

cuve, on saturait celle-ci par un courant de CO^2. Comme on était obligé de suspendre ce courant pendant les lectures des volumes de CO^2 recueillis dans la cloche graduée, il se produisait une *désaturation de l'eau* qui se traduisait inévitablement par une perte du CO^2 à mesurer. Cet inconvénient se faisait sentir d'autant plus que l'opération durait plus longtemps, c'est-à-dire que l'on opérait à des températures plus basses. Il n'est donc pas étonnant que le rapport $\frac{u_{35}}{u_{15}}$ ait été trouvé un peu plus grand que le rapport $\frac{u_{55}}{u_{35}}$.

Pour éliminer cette cause d'erreur, j'ai interposé, entre le vase où se faisait l'attaque du spath par l'acide et la cuve pneumatique, un tube en verre haut de $1^m,20$ et large de $0^m,03$, placé verticalement. L'anhydride carbonique était amené dans le bas du tube, il déplaçait devant lui l'air du tube, et celui-ci, pris à la partie supérieure du même tube, était conduit dans la cloche graduée. Les dimensions ont été choisies de manière que, malgré la diffusion de CO^2 et de l'air, il n'entrât pas de CO^2 dans la cloche. Dans ces conditions, il n'y avait plus lieu de saturer l'eau de la cuve au moyen de CO^2. Pour plus de précautions encore, on cessait de noter les volumes de gaz recueilli après un débit de 300 centimètres cubes et non jusqu'à épuisement complet de la réaction (1).

Un essai, à l'eau de baryte, a démontré qu'en effet il ne passe pas d'anhydride carbonique dans la cloche.

Une autre cause d'erreur se trouve dans l'*impossibilité* de maintenir la température constante pendant la durée de la réaction. La chaleur de la réaction est, en effet, une cause interne de l'élévation de la température d'autant plus sensible que la réaction est plus vive, c'est-à-dire qu'on opère à une température plus élevée. Malgré l'emploi d'un large bain d'eau à température constante, on ne peut empêcher la température de l'acide de s'élever.

Puisqu'on ne peut éliminer cette cause d'erreur, on se trouve obligé de noter les variations de la température pendant toute la durée des mesures et de rapporter, par le calcul (méthode des approximations successives), les vitesses observées à une température constante (2).

Pour le reste, j'ai opéré comme précédemment ; je puis donc me dispenser d'entrer dans d'autres détails et me borner à reproduire

(1) Le tube vertical ayant une capacité de près de 900 centimètres cubes, on ne recevait donc qu'environ le tiers de son contenu dans la cloche.

(2) C'est à cette cause d'erreur que l'on doit attribuer les nombres trop grands trouvés dans mes premières recherches. J'attribuais en effet à $t°$ la vitesse appartenant à $t° + n$.

les vitesses de la réaction après des débits successifs de 25 centimètres cubes de gaz carbonique.

Les nombres du tableau suivant expriment le volume de CO^2 dégagé par seconde et par centimètre carré de la face d'attaque du spath, dans un volume d'acide chlorhydrique à 10 0/0, mesuré pour fournir 500 centimètres cubes de gaz à 0°.

Ils sont la moyenne de *cinq* séries d'observations.

APRÈS débit de CO^2 en centimètres cubes.	FACES DE CLIVAGE. Vitesse de réaction par centimètre carré.		
	15°.	35°.	55°.
0	»	»	»
25	0,095	0,251	0,563
50	0,088	0,236	0,532
75	0,085	0,220	0,500
100	0,079	0,206	0,467
125	0,074	0,192	0,437
150	0,066	0,178	0,404
175	0,063	0,162	0,372
200	0,057	0,147	0,340
225	0,052	0,132	0,308
250	0,045	0,116	0,276
275	0,040	0,102	0,244
300	0,035	0,087	0,212

Voyons comment la vitesse de réaction se relie à la température.

Posons *a priori* la relation :

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{x}},$$

nous pourrons déterminer x en faisant, d'après le tableau précédent

$$v = 0,251; \qquad u = 0,095 \qquad \text{et} \qquad T = 35.$$

On a alors

$$0,251 = 0,095 \times 2^{\frac{20}{x}} \qquad \text{d'où} \qquad x = 14,27.$$

La formule

$$v = u \cdot 2^{\frac{T-15}{14,27}}$$

nous donnera alors la vitesse v pour une température quelconque T en fonction de la vitesse à 15°. Pour s'assurer de la valeur de la formule, il suffira de calculer v pour quelques températures et de voir, par l'expérience, si l'observation est d'accord avec le calcul.

J'ai choisi les températures 0°, 26°, 42° et 45°. On ne peut opérer au delà de 55°; nous verrons bientôt pourquoi.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

T.	*v* calculé.	*v* observé.
0	0,046	0,044
15	0,095	0,095 *
26	0,162	0,162
35	0,251	0,251 *
42	0,352	0,357
45	0,408	0,411
55	0,663	0,565

Les nombres marqués d'un *astérisque* ne doivent pas être compris dans la comparaison, puisqu'ils ont servi à l'établissement de la formule exponentielle. On voit que pour les autres températures la concordance entre le calcul et l'observation est complète, excepté pour la température de 55°. La raison de cet écart doit être cherchée dans l'impétuosité même de la réaction : les bulles de CO^2 sont très grosses et le liquide acide agit alors moins énergiquement, comme je l'ai fait voir dans un travail précédent, que s'il se trouve réparti sur les surfaces *à forte courbure* des petites bulles (1).

On doit donc considérer l'équation exponentielle comme vérifiée entre les limites de température 0° et 45°.

Voyons maintenant comment varie la vitesse de réaction pour des faces d'attaque parallèles ou perpendiculaires à l'axe.

Les résultats sont reproduits dans le tableau placé en haut de la page 183.

J'ai fait figurer aussi, à fin de comparaison, les valeurs calculées d'après la formule de M. Césaro, en prenant pour terme de comparaison la vitesse pour la section parallèle à l'axe. Le tout se rapporte à la température de 15°.

La concordance est aussi satisfaisante qu'on peut le désirer. Il paraît par conséquent établi que l'élasticité du spath intervient comme facteur dans la vitesse de dissolution.

J'ajouterai encore qu'il résulte des calculs de M. Césaro (*l. c.*, p. 35) « que l'élasticité développée par l'action de l'acide est celle qui correspond, dans l'ellipsoïde d'élasticité, au rayon perpendiculaire à la face d'attaque; en d'autres termes, les vibrations qui

(1) On ne peut pas attribuer la vitesse trop faible observée à 55° à un entraînement de l'acide chlorhydrique, car je me suis assuré que le gaz dégagé ne renferme pas trace de HCl.

VOLUMES de CO^2 en centimètres cubes.	SECTION parallèle à l'axe. — Observé.	SECTION parallèle au clivage. Observé.	SECTION parallèle au clivage. Calculé.	SECTION perpendiculaire à l'axe. Observé.	SECTION perpendiculaire à l'axe. Calculé.
25	0,092	0,095	0,098	0,105	0,103
50	0,086	0,088	0,093	0,098	0,096
75	0,082	0,085	0,090	0,092	0,091
100	0,074	0,079	0,078	0,085	0,082
125	0,069	0,074	0,073	0,078	0,077
150	0,064	0,066	0,068	0,074	0,071
175	0,060	0,068	0,063	0,067	0,067
200	0,053	0.057	0,056	0,060	0,059
225	0,048	0,052	0,051	0,056	0,053
250	0,044	0,045	0,046	0,052	0,049
275	0,038	0,040	0,040	0,045	0,042
300	0,034	0,035	0,037	0,038	0,038

constituent l'action de l'attaque s'exécutent *normalement* au plan d'attaque. »

Enfin, si l'on détermine la vitesse de la réaction pour une section tangente à l'arête obtuse b_1 du spath, on trouve à 15° :

CO^2.	VITESSE Observée.	VITESSE Calculée.	CO^2.	VITESSE Observée.	VITESSE Calculée.
25	0,108	0,100	175	0,064	0,066
50	0,095	0,094	200	0,058	0,058
75	0,088	0,090	225	0,051	0,052
100	0,082	0,081	250	0,046	0,048
125	0,076	0,075	275	0,039	0,041
150	0,070	0,070	300	0,033	0,037

On voit qu'il y a concordance, ici aussi, entre les mesures et les résultats du calcul.

J'ai essayé aussi de déterminer la vitesse de réaction d'une section taillée tangentiellement à l'arête aiguë du solide de clivage. Les résultats sont inutilisables parce que, chose curieuse, la dissolution se fait, pour cette section, d'une manière irrégulière.

Les *bords* de la section se dissolvent plus vite et l'on finit par obtenir, en place du plan primitif, un solide à cinq faces. D'après l'inclinaison des faces nouvelles, on serait presque disposé à conclure à la reconstitution du solide de clivage.

En résumé, ces recherches montrent que la vitesse de dissolu-

tion du spath dans un acide ne dépend pas seulement de la nature chimique du minéral, mais qu'elle est aussi une fonction simple de l'*élasticité* et qu'elle varie avec la température suivant une exponentielle.

N° 13. — Action de l'acide azotique fumant sur le benzène hexachloré; par M. ISTRATI.

La benzine hexachlorée (C^6Cl^6), composé dû à l'association du carbone et du chlore, est connu depuis le commencement du siècle (1), et principalement depuis les travaux de MM. Berthelot et Jungfleisch (2), qui, en 1868, ont établi sa véritable nature; on n'a pu néanmoins obtenir jusqu'à présent aucun dérivé de ce corps. La cause en est, croyons-nous, dans le fait que ce corps est absolument réfractaire à l'action des acides concentrés.

Dans l'importante thèse de M. Jungfleisch (3), il est dit : « C'est un corps d'une stabilité très grande ; les acides concentrés n'exercent sur lui aucune action. » Et toutes les publications faites depuis, sur ce point spécial, n'ont rien changé à cette affirmation.

Cependant la benzine hexachlorée est attaquée avec une extrême facilité par l'acide azotique fumant, seul ou accompagné de l'acide sulfurique concentré.

Voici comment nous nous en sommes convaincu :

Dans un ballon terminé par un réfrigérant ascendant, nous avons fait agir sur 25 grammes de C^6Cl^6 pur, fusible à 226°, un mélange formé de 200 centimètres cubes de AzO^3H fumant et de 50 centimètres cubes de SO^4H^2 ($D = 1,84$). Nous avons immédiatement observé une vive effervescence avec une production d'hypoazotide. Les gaz produits, lavés à travers l'eau, montrent qu'ils contiennent des torrents d'acide chlorhydrique. Après six heures de réaction, on a recueilli de ces gaz sous l'eau 50 centimètres cubes qui, traités par la potasse, après seize heures d'agitation et de contact, ont perdu 34 centimètres cubes (64 0/0). Des 16 centimètres restés insolubles dans la potasse, on a pris 10 centimètres cubes qui ont été traités par le phosphore. Celui-ci est entré en fusion; le tube s'est légèrement échauffé, et l'on a observé de la fumée d'anhydride phosphorique. L'eau s'est élevée immédiatement, et il n'est

(1) Chlorure de Julin.

(2) BERTHELOT et JUNGFLEISCH. Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphtaline perchlorée et le chlorure de Julin (*Ann. de chim. et de phys.*, 1868, t. 15, p. 330.)

(3) E. JUNGFLEISCH. Recherches sur les dérivés chlorés de la benzine. (*Ann. de chim. et de phys.*, 1868, t. 15, p. 290.)

resté, sous l'influence du phosphore, que 1^{cc},2 d'un gaz qui paraissait être de l'azote.

Après sept heures d'ébullition, la substance était presque totalement dissoute, et elle a été filtrée à chaud sur du coton de verre.

Par le refroidissement de l'acide azotique, on observe le dépôt d'un corps jaune ; ce dépôt s'obtient plus rapidement par l'addition d'une certaine quantité d'eau. Ce corps a l'apparence de l'iodoforme, sans en avoir pourtant l'odeur ni la grande densité.

Il est soluble dans l'alcool bouillant, où il se dépose sous forme de lames jaunes, douées d'un éclat métallique, comme le sulfure d'étain (or mussif).

La benzine le dissout avec une plus grande facilité que l'alcool chaud, et il se dépose en cristaux allongés atteignant jusqu'à 2 centimètres de longueur. Le corps n'est pas fusible à la pression ordinaire, se sublimant à 270°. L'acide azotique seul attaque, au moins avec la même facilité, la benzine hexachlorée, fait que j'ai observé en faisant réagir 300 centimètres cubes d'acide azotique fumant sur 25 grammes de substance chlorée.

Au bout de cinq heures d'ébullition, la réaction étant presque terminée, on a filtré sur du coton de verre, dans un vase contenant beaucoup d'eau ; le corps obtenu avait les mêmes caractères que celui que nous avions déjà obtenu dans la première réaction.

Dans ce cas, nous avons de plus observé un abondant dégagement d'acide chlorhydrique ; on a recueilli 29 centimètres cubes de gaz, qui ont cédé, au bout de seize heures de contact et d'agitation avec la potasse, 18 centimètres cubes (62 0/0).

10 centimètres cubes du gaz resté ont été soumis à l'action du phosphore ; la réaction a été tellement vive que le phosphore s'est allumé en donnant lieu à une petite explosion, et il est resté non absorbé seulement 1 centimètre cube de gaz, qui pouvait être de l'azote (3,8 0/0), ce qui indique 34,2 0/0 oxygène.

Le corps obtenu représente en poids une forte proportion du corps dont on est parti, et les eaux de filtration, acides, ne contiennent pas d'acide oxalique. Ce corps ne contient pas d'azote.

L'analyse nous a fourni le résultat suivant :

Matière employée		0,9426
AgCl		0,5810
		Calculé pour $C^6O^2Cl^4$.
Cl 0/0	57.62	57.72

Ce corps, d'après sa composition et ses caractères physiques et chimiques, n'est autre chose que de la quinone perchlorée.

Avec la potasse à chaud, on a pu obtenir le sel $C^6O^2Cl^2(OK)^2$, et par l'acide chlorhydrique les cristaux rougeâtres du corps $C^6O^2Cl^2(OH)^2$.

Il résulte de ces faits que l'acide azotique fumant attaque avec une grande vivacité la benzine hexachlorée en produisant de la quinone perchlorée.

En comparant les procédés employés jusqu'à présent pour obtenir ce corps, je crois qu'un des meilleurs est le procédé de l'acide azotique, d'autant plus que la quinone perchlorée formée n'est pas détruite par un excès d'acide.

Je tiens à noter de même les faits suivants, qui me paraissent très intéressants :

1° Que le chlore, quoique intimement lié à la molécule, est partiellement chassé par l'acide azotique et remplacé par l'oxygène;

2° Que pendant l'attaque de la benzine hexachlorée par l'acide azotique fumant, il se produit des gaz qui ont approximativement la composition suivante :

a. Des vapeurs nitreuses et probablement du bioxyde de carbone	62-64 %
b. De l'oxygène libre	34-28
c. De l'azote	4-7,7

N° 14. — Sur la transformation de la benzine paradichlorée en son isomère méta; par M. ISTRATI.

Désirant obtenir la quinone par une nouvelle réaction, j'ai fait chauffer à plusieurs reprises, à une température de 250-300°, 10 grammes de $C^6H^4Cl^2(1.4)$ avec 20 grammes d'oxyde puce de plomb.

J'espérais que la réaction se produirait de la manière suivante :

$$C^6H^4Cl^2 + PbO^2 = PbCl^2 + C^6H^4O^2.$$

Nous allons voir que la chaleur n'agit que pour transformer une partie (au moins) du dérivé para en dérivé méta. Dans une expérience, des sept tubes mis en même temps dans le bloc, cinq ont éclaté avant que la température fut arrivée à 200°.

Nous avons pu nous assurer que ceux qui avaient résisté renfermaient des gaz à une haute tension.

La substance organique reste en grande quantité cristallisée, et on peut facilement se convaincre qu'on a là encore le dérivé para, tandis que ces cristaux et toute la masse de l'oxyde de plomb sont imprégnés de gouttelettes d'un corps huileux, d'une odeur très

agréable, qui se trouve assez répandu sur la paroi intérieure du tube.

L'oxyde puce n'existe plus; il s'est décomposé en litharge. Il paraît évident que la grande tension gazeuse intérieure est due à l'oxygène devenu libre.

Au moyen d'un mélange à parties égales d'éther et d'alcool chauds, on isole après filtration la substance organique du reste de la litharge.

En ayant recours à des cristallisations répétées, on isole les cristaux du dérivé para, qui se déposent d'abord sur les parois du cristallisoir, du corps huileux, qui reste au fond.

C'est ainsi que j'ai pu isoler, après plusieurs dissolutions, presque à l'état de pureté, ce corps visqueux d'abord, solide ensuite à la température ordinaire, légèrement jaunâtre et d'une odeur très aromatique. Il fond vers + 17°.

Le dosage du chlore nous a donné :

Matière employée		0,4279
AgCl		0,8193
		Calculé pour $C^6H^4Cl^2$.
Cl 0/0	47.263	48.299

J'ai immédiatement cherché à obtenir le dérivé nitré, vu que, sur les six dérivés possibles, on en connaît déjà quatre.

Le dérivé para est attaqué par l'acide azotique fumant plus facilement que le dérivé méta.

Le premier cristallise en grandes lames ayant presque 2 centimètres de longueur sur 3-4 millimètres de largeur, tandis que le méta se dépose de sa dissolution alcoolique, après précipitation de la solution nitrique par l'eau, en une masse molle qui durcit avec le temps et qui garde encore un peu l'odeur agréable, aromatique, du méta. La masse solide, fragile, ressemble à la colophane.

Le dérivé que j'ai obtenu avec l'isomère para fond à 55°, tandis que celui que j'ai obtenu avec le dérivé méta se ramollit vers 65°, mais ne fond totalement qu'entre 70-75°.

Le dosage du chlore nous a donné :

Matière employée	0,3162	0,2771	
AgCl	0,5095	0,4135	
	Trouvé.		Calculé
	Carius.	à la chaux.	pour $C^6H^3Cl^2AzO^2$.
Cl 0/0	36.407	36.915	36.979

L'analyse élémentaire nous a donné :

Matière employée		0,1800
CO^2		0,2443
H^2O		0,0488
		Calculé pour $C^6H^3Cl^2.AzO^2$.
C 0/0	37.02	37.50
H 0/0	3.00	1.56

Pour le dosage de l'azote, nous avons obtenu :

Matière employée		0gr,4118
Azote (à 19° et 0m,754)		26cc,5
		Calculé.
Az 0/0	7.24	7.29

Or, voici les dérivés nitrés connus :

$C^6H^3\begin{cases}Cl & (1)\\ Cl & (2)\\ AzO^2 & (4)\end{cases}$, Fusible à 43°, longues aiguilles. Beilstein et Kurbatow.

$C^6H^3\begin{cases}Cl & (1)\\ Cl & (3)\\ AzO^2 & (4)\end{cases}$, Fusible à 32°,2, aiguilles transparentes. Körner.

$C^6H^3\begin{cases}Cl & (1)\\ Cl & (3)\\ AzO^2 & (5)\end{cases}$ Fusible à 65°,4, lamelles minces. Körner.

et

$C^6H^3\begin{cases}Cl & (1)\\ Cl & (4)\\ AzO^5 & (5)\end{cases}$. Fusible à 54°,5, prismes transparents. Jungfleisch.

Eu égard à ce que Körner a obtenu en nitrant la benzine métabichlorée, qu'il avait préparée d'une autre manière, j'aurais dû obtenir le corps qui fond à 32°,2. Or, celui que j'ai obtenu, fondant à 70°, s'approche plutôt du dérivé (1.3.5) décrit par le même auteur.

J'ai obtenu le même corps ($C^6H^4Cl^2$ méta) en chauffant le dérivé para avec l'oxyde de mercure, le minium ou le sesquioxyde de chrome, ou directement avec de la litharge.

C'est avec la litharge que la réaction se produit le mieux.

J'ai essayé de provoquer la même transposition en chauffant le dérivé paradichloré seul, pendant quatre jours, à 250-300°, mais je n'ai obtenu qu'une très petite quantité de dérivé méta.

Quelle est donc l'action de l'oxyde métallique employé ? Peut-on admettre qu'il sert seulement comme conducteur de chaleur dans la masse du dérivé chloré, et facilite ainsi l'action de cette force pour effectuer la migration du chlore dans la molécule ? C'est une question à élucider.

N° 15. — Sur une nouvelle méthode de chloruration dans la série aromatique; par M. PÉTRICOU.

La substitution du chlore dans le noyau de la benzine ne pouvant avoir lieu directement par l'action du chlore sur ce corps, on a tâché de la rendre possible en faisant intervenir différents corps intermédiaires destinés à faciliter le remplacement de l'hydrogène par le chlore.

Parmi les méthodes de chloruration les plus usitées et les plus satisfaisantes, il faut citer les suivantes :

La méthode de chloruration en présence de l'iode, décrite par Müller (1) ; la méthode par le $SbCl^5$, du même auteur, et par le $MoCl^5$, décrite par Aronheim (2). Il faut encore citer la dernière méthode par le chlorure d'aluminium, due aux importantes recherches de M. Friedel.

Connaissant l'action déshydrogénante du chlorure d'étain sur les noyaux aromatiques, action qui a été décrite pour la première fois par Smith (3), j'ai essayé la chloruration de la benzine en présence de ce corps.

J'ai préféré faire réagir le chlorure d'étain à l'état naissant; voici la manière dont j'ai procédé :

J'ai introduit, dans un ballon terminé par un réfrigérant ascendant, 400 centimètres cubes de benzine pur et 90 grammes d'étain granulé, dans lequel j'ai fait passer ensuite un courant de chlore, en chauffant un peu la masse.

Le chlore est absorbé presque en totalité, et cette absorption est accompagnée d'un dégagement de chaleur, lequel, même après l'éloignement du bec Bunsen, est tellement grand que la benzine entre en ébullition. On observe immédiatement un abondant dégagement de produits gazeux, composés en grande partie d'acide chlorhydrique et d'un peu de chlore et de chlorure d'étain. L'étain disparaît après une réaction de vingt heures. N'étant pas au juste fixé sur la quantité d'étain nécessaire, on a ajouté ensuite successivement 150 grammes.

Après quarante-neuf heures de réaction, toute la masse de benzine était presque solide à la température ordinaire.

Après quatre-vingt-dix heures de chloruration, la masse totale fondue est lavée à plusieurs reprises à l'eau chaude, pour enlever

(1) *Jahresbericht der Chemie*, 1862, p. 415.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 8, p. 1400.

(3) *Ibid*, t. 9, p. 467; t. 12, p. 720.

le chlorure d'étain ; on la distille après l'avoir toutefois puis bien séchée.

Après deux distillations fractionnées, dans une petite colonne Lebel-Henninger à quatre boules, on a obtenu les corps suivants :

Degrés de fractionnements.	Quantité.	Nature du corps.
244-245°	216gr	$C^6H^2Cl^4$(1.2.4.5), fus. à 137-138°
245-250°	162	»
250-260°	75	»
260-270°	53	»
270-275°	8	»
275-277°	48	C^6HCl^5, fus. à 85°

La partie restée dans le ballon après 277° nous a donné par les dissolvants quelques grammes de C^6HCl^5 et du C^6Cl^6.

Dans une seconde expérience, après trente-six heures de chloruration seulement, on a obtenu les produits suivants, en partant de 400 centimètres cubes de benzine et 100 grammes d'étain :

$C^6H^4Cl^2$(1.4) fusible à 53° et passant à 172°	142gr
$C^6H^3Cl^3$(1.2.4) liquide passant à 211°	114

La portion liquide qui a passé entre 172 et 200°, séparée par décantation, nous a donné 52 grammes d'un liquide composé en grande partie du $C^6H^4Cl^2$ (1.2).

Le reste nous a donné les produits suivants :

200-211°	34gr
215-220°	27
220-230° (et un peu de benzine tétrachlorée (1.2.4.5)	25

Il résulte de ces faits que le chlorure d'étain formé pendant la réaction agit sur la benzine en lui cédant une partie de son chlore, et se régénérant ensuite par le chlore introduit, grâce au courant qui traverse le mélange. La réaction peut donc être représentée par l'équation suivante :

$$C^6H^6 + SnCl^4 = C^6H^5Cl + HCl + SnCl^2,$$
$$SnCl^2 + Cl^2 = SnCl^4.$$

La régénération du $SnCl^4$, pendant la réaction, est prouvée par le fait que, dans les eaux de lavage du produit de la chloruration, on n'a trouvé que ce corps et de l'acide chlorhydrique.

La méthode de chloruration par l'étain et le chlore présente beaucoup d'avantages, pour lesquels elle peut être préférée à plu-

sieurs méthodes connues, et surtout à celle par l'iode, pour les raisons suivantes :

1° La chloruration par l'étain et le chlore se fait dans un temps beaucoup plus court qu'avec l'iode, et on obtient les mêmes produits. On doit surtout la préférer chaque fois qu'on veut obtenir les produits chlorés supérieurs, et spécialement la benzine pentachlorée ;

2° Les produits de chloruration sont plus facilement séparables, car, après avoir enlevé le chlorure d'étain par l'eau, nous avons affaire seulement aux dérivés chlorés, tandis qu'avec l'iode nous avons aussi des dérivés iodés, qui souvent rendent difficile la séparation des dérivés chlorés. En même temps, dans le cas de chloruration par l'étain, le nombre des corps qu'on a à un moment donné est plus limité qu'avec l'iode ; aussi nous avons vu que, dans le premier cas, les premières portions distillées ont passé seulement à 244°, et, dans le second cas, il n'y avait pas trace de chlorure de phényle. Le mélange étant moins complexe, on le fractionne mieux, plus facilement, et on perd beaucoup moins de substance en fractions intermédiaires.

Ajoutons que, pendant la chloruration par l'iode, il se produit non seulement des corps chlorés par substitution, mais aussi par fixation directe, de même que pendant la chloruration par le soleil, corps qui se décomposent facilement pendant la distillation, en donnant souvent de grandes quantités d'acide chlorhydrique et des produits charbonneux.

Or, avec l'étain, on n'observe que des traces de décomposition, et il reste très peu de charbon.

Enfin il faut encore ajouter que l'étain coûte sept fois moins cher que l'iode.

Cette méthode peut s'appliquer aux homologues de la benzine, et je m'occupe en ce moment à séparer les produits obtenus avec le toluène.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de Bucarest.)

N° 16. — Nouvelle méthode pour la préparation des acides non saturés de la série aromatique ; par MM. L. EDELEANO et BUDISHTEANO.

C'est à Bertagnini que l'on doit la première synthèse d'un acide non saturé de la série aromatique. En chauffant du chlorure d'acétyle avec l'aldéhyde benzoïque à une haute température, on obtient l'acide cinnamique (1). MM. Fittig et Bieber ont préparé l'acide

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, t. **100**, p. 125.

phénylangélique en appliquant le même procédé au chlorure de butyle (1). Bien que très importante au point de vue théorique, cette synthèse n'a pas pu servir de méthode générale pour la préparation des acides non saturés de la série aromatique. Les quantités d'acide obtenues étaient insignifiantes par rapport aux substances premières employées, de sorte qu'il a été impossible de donner à cette synthèse une application générale. C'est depuis 1877 à peine que l'on connait, grâce au chimiste anglais Perkin, une méthode générale pour la préparation de ces sortes d'acides (2).

Ce chimiste a observé qu'en chauffant les aldéhydes de la série aromatique avec les anhydrides et les sels des acides saturés de la série grasse, il se produit une condensation dont les derniers produits sont les acides non saturés de la série aromatique ; puis, se servant de cette méthode, il a préparé un grand nombre d'acides.

Désirant préparer l'acide phénylangélique et principalement ses dérivés correspondant à ceux que l'un de nous avait obtenus avec l'acide phénylcrotonique, nous avons employé la méthode de Perkin, en introduisant dans le mode de préparation les mêmes modifications qui ont été introduites dans la préparation de l'acide phénylcrotonique (3). La quantité obtenue a été de 30 0/0 de celle que prévoit la théorie.

La difficulté que présente la préparation de l'anhydride butyrique nous a amenés à rechercher si, par une combinaison rationnelle de la méthode de Bertagnini et de celle de Perkin, on ne pourrait pas trouver un moyen plus simple pour préparer des acides non saturés, et cela en évitant l'emploi des anhydrides. Dans ce but, nous avons fait chauffer l'aldéhyde benzoïque avec le chlorure d'acétyle, dans la proportion d'une molécule, en présence de trois molécules d'acétate de soude, le tout étant mis dans un ballon à réfrigérant ascendant et à une température de 160°, pendant vingt-quatre heures. Nous nous attendions à ce que l'anhydride à l'état naissant fît tout aussi bien réaction, sinon mieux, que l'anhydride préparé auparavant.

Les résultats obtenus ont pleinement confirmé notre attente. La réaction achevée, les substances contenues dans le ballon ont pris une consistance visqueuse et une couleur brun-clair.

(1) *Jahresberichte*, 1869, p. 584.

(2) *Chem. News.*, t. **32**, p. 258; *Journ. of the chem. Soc.*, 1877, p. 388.

(3) Edeleano, *Ber. d. d. chem. Gesellschaft*, t. **20**, p. 166; *Journ. of the chem Soc.*, 1888, p. 559.

De la masse obtenue nous avons pu retirer, en chauffant en présence d'un alcali et en précipitant ensuite par l'acide chlorhydrique, une quantité d'acide cinnamique, correspondant presque à la quantité théorique. La nature de l'acide a été établie par son point de fusion, 133°, et l'analyse du sel d'argent nous a donné le résultat suivant :

Matière employée		0,2159
		Calculé.
Ag 0/0	42.01	42.27

La réaction se produit donc de la manière suivante :

$$CH^3\text{-}CO.Cl + C^6H^5\text{-}CHO + nCH^3\text{-}CO.ONa$$
$$= C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO.OH + CH^3CO.OH + NaCl + (n\text{-}1)CH^3\text{-}CO.ONa.$$

Nous espérons donc que cette méthode pourra être appliquée avec le même succès pour la préparation des acides supérieurs de cette série, et qu'elle sera d'autant plus avantageuse que l'on pourra, grâce à elle, éviter la préparation préalable des anhydrides, qui devient, comme on le sait, très difficile, quand on aborde les acides supérieurs.

Nous nous proposons de continuer l'étude commencée dans cette direction et d'établir une comparaison détaillée entre la méthode employée par nous et celle de Perkin, avec les modifications qui y ont été apportées par Conrad, Bischoff, Erdmann et autres.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de Bucharest.)

N° 17. — Action de l'acide sulfurique sur le phénol tribromé ; par M. GEORGESCO.

En faisant réagir l'acide sulfurique concentré sur le phénol tribromé, M. Hertzig soutient qu'il a observé la destruction du phénol tribromé, et que cette réaction a lieu après une ébullition de quatre heures avec l'acide sulfurique (1).

Guidé par les résultats obtenus par M. Istrati dans l'action de l'acide sulfurique sur les benzines chlorées, etc. (2), j'ai repris le travail de M. Hertzig en soumettant 60 grammes de phénol tribromé, avec 200 centimètres cubes d'acide sulfurique, à l'action d'une chaleur modérée; l'opération a eu lieu dans un ballon placé sur le bain de sable et a duré vingt heures.

(1) Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf mono-di-und tribromphenol (*Monatshefte für Chemie*, t. 2, p. 192).

(2) *Anuarul Laboratorulin de Chimie organica* pour 1888-1889.

Nous avons bientôt constaté un dégagement considérable de gaz composés surtout d'acide sulfureux, et d'un peu d'acide carbonique et d'acide bromhydrique. En même temps, l'acide sulfurique se colore en rouge-brun, et cette coloration devient de plus en plus foncée. Après refroidissement, en versant l'acide dans l'eau distillée, on obtient un abondant précipité rouge-brun, et au fond du ballon on observe qu'il reste une assez grande quantité d'une substance solide, de couleur foncée.

Le précipité est une francéine bromée. Elle en a toutes les propriétés. Séchée et pulvérisée, elle est de couleur brun foncé, elle fond à une haute température, elle est soluble dans les alcalis et précipite par les acides. Elle n'est pas complètement soluble dans l'alcool, et la solution est d'un rouge-marron foncé, mais elle n'est pas dichroïque.

La quantité de brome que renferme cette francéine varie avec la durée de l'ébullition, et, d'après les données suivantes, nous avons certainement affaire à un mélange de plusieurs francéines, qui peuvent être produites simultanément, fait qui a été déjà observé et étudié (1).

Le dosage du brome de plusieurs francéines obtenues dans différentes réactions nous a donné comme limites extrêmes :

	I.	II.
Matière employée..............	0,9839	0,4177
AgBr..........................	1,2093	0,6732
Br 0/0........................	42.137	63.786

Le sel d'argent obtenu avec la francéine n° I, nous a donné 18,903 0/0 d'argent.

Dans la substance solide restée au fond du ballon, en me servant de différents dissolvants (alcool, éther, chloroforme et sulfure de carbone), j'ai pu isoler le phénol tribromé non attaqué, ainsi qu'une autre substance avec un point de fusion, qui n'est pas fixe (mélange de corps bromés), parmi lesquels domine le phénol tétrabromé. On a également retiré un corps cristallin de couleur rosée, fusible à 220° et qui avait tous les caractères du phénol pentabromé, lequel nous a donné à l'analyse :

		Calculé pour C^6HBr^5O.
Matière employée..............................		0,315
AgBr..		0,599
Br 0/0...........................	80.418	81.79

(1) Nouvelles données relatives aux francéines. (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, (3), t. 1, p. 481.)

La différence provient du fait qu'il contenait un peu de phénol tétrabromé.

Après l'épuisement de ce mélange de corps par le chloroforme, il reste encore une substance rougeâtre, difficilement soluble dans la benzine chaude, laquelle laisse déposer par le refroidissement des cristaux rougeâtres, lamellaires qui se subliment vers 250-280° sans entrer en fusion et sans décomposition. L'ayant obtenu en fort petite quantité nous n'avons pu le soumettre à l'analyse.

Il résulte de ce que nous venons de voir, que l'acide sulfurique ne détruit pas le phénol tribromé. Il agit au contraire sur une molécule pour faire passer le brome sur une autre molécule de phénol tribromé en produisant ainsi des corps plus bromés, et transformant ensuite partiellement en francéines tous les dérivés bromés produits; de là résulte cette grande différence dans la teneur en brome des différentes francéines obtenues. La réaction est donc tout à fait semblable aux faits analogues observés par M. Istrati, avec la différence que, dans ce cas, les faits sont de beaucoup plus évidents et plus faciles à obtenir que dans le cas de la benzine chlorée.

Ces curieuses transmutations confirment donc en tout point les premiers travaux faits par M. Neumann (1) sur les deux premiers dérivés iodés de la benzine.

Je dois ajouter enfin que le résultat est le même lorsqu'on chauffe pendant quatre heures, comme l'a fait M. Hertzig seulement les dérivés bromés supérieurs sont en plus petite quantité.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de Bucharest)

N° 18. — Points de fusion et de solidification de quelques corps gras et de leurs mélanges; par M. A. TERREIL.

La détermination exacte des points de fusion et de solidification des corps gras, neutres ou acides, des cires, des paraffines, etc., présente quelques difficultés en raison de certaines propriétés physiques de ces corps, et principalement de leur non-conductibilité de la chaleur, et de la facilité avec laquelle ils se surchauffent. Les corps gras sont ordinairement des mélanges de diverses substances possédant des points de fusion et de solidification très différents; ce qui fait que lorsque l'une de ces substances est tout à fait fluidifiée par la chaleur, les autres sont encore semi-fluides et même solides.

(1) Die Schwefelsäure als Iodüberträger von G. S. Neumann (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. **241**, p. 33).

Le vrai point de fusion d'un corps gras est le moment où celui-ci est transformé complètement en un liquide bien limpide, ne présentant plus de partie nuageuse.

Le point de fusion limpide peut varier de quelques degrés pour le même corps après plusieurs fusions successives. Avant de se solidifier complètement, le liquide limpide commence par se troubler, et ce n'est qu'à un ou deux degrés au-dessous que la solidification est complète.

Le point de solidification d'un corps gras qui n'a éprouvé aucune altération m'a paru être invariable ; il est toujours de 4 à 5°, et quelquefois davantage, inférieur au point de fusion limpide.

Le point de solidification doit donc être le seul admis, pour établir, dans les essais, la richesse des suifs du commerce.

Pour déterminer exactement les points de fusion et de solidification d'une substance grasse, il faut opérer sur la plus petite quantité possible de matière, afin d'éviter les erreurs que peut causer le phénomène de surchauffe.

Dans mes recherches pour opérer la détermination exacte des points de fusion et de solidification des matières grasses, j'ai fait construire un thermomètre spécial qui m'a donné de bons résultats.

C'est un thermomètre ordinaire d'un diamètre intérieur assez gros, divisé en degrés et demi-degrés ; dont le réservoir, en verre très mince, est plat et mesure $0^m,020 \times 0^m,010$ et ayant $0^m,005$ d'épaisseur.

La masse relativement grande de mercure que renferme ce réservoir permet d'obtenir, par le refroidissement, un abaissement très lent de la colonne mercurielle, et de constater exactement l'instant des solidifications. Il en est de même lorsqu'on élève la température : en maintenant le thermomètre à des hauteurs variées au-dessus d'une source de chaleur modérée, la colonne de mercure peut s'élever avec la lenteur ou la rapidité que l'on désire ; il est même facile de maintenir autant qu'on le veut la colonne mercurielle à une température déterminée.

Pour opérer, on place sur la surface plane du thermomètre gros comme la pointe d'une aiguille du corps gras, ou mieux encore on fond une petite portion de celui-ci, puis on trempe dans le liquide fondu la pointe très effilée d'un agitateur que l'on applique immédiatement sur le réservoir où elle laisse un point graisseux ; plus la gouttelette est petite, plus les déterminations sont faciles.

Ainsi préparé, on chauffe le thermomètre très lentement jusqu'à ce qu'on obtienne la fusion limpide du corps gras.

Cette première fusion a toujours lieu à un ou deux degrés au-

dessus du point de fusion limpide qu'on observe lorsqu'on refond ensuite la même gouttelette graisseuse, par suite de son adhérence plus parfaite avec le verre du thermomètre.

Quant au point de solidification qu'on obtient par le refroidissement lent, il est invariable.

La différence que l'on constate entre le point de la solidification complète et le point de la fusion limpide paraît être due à une propriété physique particulière que possèdent les corps gras, même lorsqu'ils sont purs. Ces deux points ne coïncident jamais ; quel que soit le temps qu'on maintienne la température de la substance au-dessus de son point de solidification, même à un demi-degré au-dessous de la fusion limpide, on n'arrive pas à celle-ci, la matière grasse reste troublée par la partie non encore fondue.

Les principales graisses que j'ai employées dans ces recherches, ont été préparées par moi, filtrées sur du papier à chaud et maintenues plusieurs heures à l'étuve entre 110° et 120°, pour leur enlever toute humidité.

J'ai déterminé également les points de fusion et de solidification des acides gras que ces graisses ont donnés par saponification ; dans ce cas, ces derniers points sont toujours plus élevés que ceux des graisses neutres, et cela d'autant plus que ces dernières contiennent moins d'oléine, ce qui est connu depuis longtemps.

J'ai réuni dans le tableau qui suit les points de fusion limpide et de solidification complète, ainsi que la température où les liquides fondus commencent à se troubler, des principales substances grasses, cireuses ou autres que l'on trouve dans le commerce.

	Fusion limpide.	Se trouble à	Solidification complète.
Graisse de porc	+36°	33°	32°
— de veau	+42	36,5	35,5
— de bœuf	+46	38	36
— de mouton	+52	38	37
Acides gras de la graisse de porc	+43	41	39
— — de veau	+46	41,5	39,5
— — de bœuf	+49,5	45	43,5
— — de mouton	+54	49	47
Acide stéarique des bougies (Étoile)	+58	53	52
Vieil acide stéarique du commerce	+59	54,5	53,5
Acide palmitique pur (ancien)	+69,5	62	60
Paraffine blanche du commerce	+45	43,5	43
Cire blanche des abeilles	+61	63,5	63
Cire de Carnauba	+85,5	79	78

Points de fusion et de solidification de différents mélanges de corps gras.

	Parties.	Fusion limpide.	Se trouble	Solidification complète.
Graisse de bœuf Huile de pieds de bœuf	1 1	30°	24°	23°
Graisse de bœuf Huile de pieds de bœuf	2 1	30,5	28	27
Graisse de bœuf Huile d'olive	1 1	31	26	25
Graisse de bœuf Huile d'olive	2 1	32,5	28	27
Graisse de bœuf Acide oléique à 96 0/0	1 1	29	27	25
Graisse de bœuf Acide oléique	2 1	33	30,5	29
Graisse de bœuf Huile de pétrole à brûler	1 1	38	35	30
Graisse de bœuf Huile de pétrole	2 1	40	36	33
Graisse de bœuf Paraffine	1 1	40	38	37
Graisse de bœuf Paraffine	2 1	37,5	35,5	34,5
Graisse de bœuf Paraffine	1 2	43	41,5	40
Acides gras de la graisse de bœuf Huile d'olive	1 1	42	40	38
Acides gras du bœuf Huile d'olive	2 1	45	43	40
Acides gras du bœuf Acide oléique à 96 0/0	1 1	39,5	37	34
Acides gras du bœuf Acide oléique	2 1	43	39	36
Acides gras du bœuf Acide oléique	1 2	35,5	30	28
Acides gras du bœuf Huile de pétrole à brûler	1 1	38	36	34
Acides gras du bœuf Huile de pétrole	2 1	42,5	39	37
Cire blanche des abeilles Huile d'olive	1 1	62	59	58

	Parties.	Fusion limpide.	Se trouble à	Solidification complète.
Cire blanche Huile d'olive	2 1	63°	60°5	59°,5
Cire blanche Huile d'olive	1 2	59,5	57	56
Cire blanche Acide oléique à 96 0/0	1 1	58	56	54,5
Cire blanche Acide oléique	2 1	60	58	56,5
Cire blanche Acide oléique	1 2	55,5	52	49,5
Cire blanche Huile de pétrole à brûler	1 1	55	53	51
Cire blanche Huile de pétrole	2 1	58	55,5	54
Cire blanche Graisse de bœuf	1 1	62	59	58
Cire blanche Graisse de bœuf	2 1	63	60	59,5
Cire blanche Graisse de bœuf	1 2	59	56,5	55
Cire blanche Paraffine	1 1	58	53,5	52
Cire blanche Paraffine	2 1	60	57	56
Cire blanche Paraffine	1 2	55	49	48
Cire blanche Cire de Carnauba	1 1	81	78	76

Dans le deuxième tableau, j'ai indiqué les mêmes points de fusion, de trouble et de solidification de différents mélanges faits avec les mêmes corps gras entre eux, et avec des huiles.

Le dernier tableau démontre nettement que lorsqu'on fond ensemble des matières grasses différentes, les points de fusion et de solidification des mélanges ne représentent jamais la moyenne des points de fusion et de solidification des corps gras mélangés, mais que ces points sont toujours de beaucoup supérieurs à cette moyenne; et cela d'autant plus qu'il se trouve dans le mélange un corps gras à points de fusion et de solidification élevés.

Il démontre également que lorsque l'acide oléique, l'huile de pétrole ou la paraffine entrent dans les mélanges, les points de fusion et de solidification de ces derniers sont plus faibles que lorsque les mélanges sont formés de corps gras neutres, mais cependant ces points sont toujours plus élevés que la moyenne.

N° 19. — Sur les pouvoirs réfringents moléculaires des sels en dissolution ; par M. E. DOUMER.

Une note récente de M. B. Walter, parue aux *Annales de Wiedemann* (1) et relative aux pouvoirs réfringents des sels, m'oblige à publier des recherches sur ce même sujet que je poursuis depuis plus de cinq ans. Mes observations ont porté sur 90 sels, tandis que 8 seulement ont été examinés par M. Walter.

Je me suis servi pour la détermination des pouvoirs réfringents de l'*identimètre* ou *réfractomètre* de M. Trannin. Dans cet appareil dont la théorie physique ne saurait trouver place ici, on mesure le déplacement latéral de l'image de la fente d'un collimateur, déplacement produit par le passage de la lumière à travers un système prismatique complexe, contenant dans deux auges distinctes de l'eau distillée et la dissolution saline (2).

Dans mes expériences, les concentrations ont varié de 0,2 à 8 0/0, suivant les cas, car l'identimètre permet de mesurer avec une très grande précision les pouvoirs réfringents des solutions salines, à la condition de n'opérer que sur des solutions très diluées. Toutes mes observations ont été faites à la lumière monochromatique du sodium.

En représentant par l le déplacement latéral mesuré, par K une constante, par n l'indice de la solution, par n_0 l'indice de l'eau, on peut démontrer la relation:

$$lK = \frac{n^2}{n_0^2} - 1.$$

$\frac{n^2}{n_0^2} - 1$ est *la puissance réfractive, par rapport à l'eau,* de la solution.

Si l'on représente en outre par n_1 l'indice du sel, par δ la densité du sel, par d_1 la densité du sel *dans la solution*, c'est-à-dire le

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, n° 9, p. 107; 1889.

(2) Ce système prismatique constitue la partie essentielle et originale de cet appareil, pour la description complète duquel nous sommes obligés de renvoyer à la notice publiée par M. Trannin. (*Identimètre ou réfractomètre différentiel.* Arras, imprimerie Répessé-Crépel.)

rapport du poids du sel contenu dans un certain volume de solution à ce volume, et si l'on applique aux solutions la loi de Wüllner, on obtient la relation :

$$\frac{\frac{n^2}{n_0^2}-1}{d_1}=\frac{\frac{n_1^2}{n_0^2}-1}{\delta},$$

d'où :

$$\frac{1}{d_1}\mathrm{K}=\frac{\frac{n_1^2}{n_0^2}-1}{\delta}.$$

$\frac{\frac{n_1^2}{n_0^2}-1}{\delta}$ est ce que j'appelle *le pouvoir réfringent, par rapport à l'eau*, du sel en dissolution; je le désigne par μ.

J'appelle *pouvoir réfringent moléculaire, par rapport à l'eau*, ou plus brièvement *pouvoir réfringent moléculaire* d'un sel, le produit du pouvoir réfringent μ par le poids moléculaire P_m, de ce sel.

Résultats. — Les tableaux suivants contiennent les résultats que j'ai obtenus avec les sels simples et un certain nombre de sels doubles. J'ai porté, sous la rubrique sels divers, un certain nombre de sels qui appartiennent à des types divers, types dont je n'ai pas pas encore complété l'étude.

Chlorures : M'Cl.

	P_m.	μ.	μP_m.
LiCl	42,5	0,560	22,8
AzH^4Cl	53,5	0,370	19,9
NaCl	58,5	0,394	23,0
KCl	74,5	0,278	20,7
RbCl	120,5	0,176	21,3
CsCl	170	0,121	21,5

Moyenne de μP_m : 21,5.

Chlorures : $M''Cl^2$.

$MgCl^2$	95	0,415	39,5
$CaCl^2$	111	0,402	44,6
$CuCl^2$	134	0,300	40,2
$NiCl^2$	130	0,310	40,3
$CoCl^2$	130	0,311	40,5
$MnCl^2$	126	0,341	43,0

	P_m.	μ.	μP_m.
$SrCl^2$	158,5	0,280	44,4
$CdCl^2$	183	0,240	43,9
$BaCl^2$	208	0,230	47,8

Moyenne de μP_m : 42,8.

Chlorure : $M'''Cl^3$.

$AuCl^3$	303	0,190	57,6

Chlorure : $M^{iv}Cl^4$.

$PtCl^4$	336	0,267	89,8

Azotates : $M'AzO^3$.

$LiAzO^3$	69	0,290	20,1
AzH^4AzO^3	80	0,235	18,8
$NaAzO^3$	85	0,258	21,9
$KAzO^3$	101	0,231	23,3
$AgAzO^3$	170	0,143	24,3

Moyenne de μP_m : 21,7.

Azotates : $M''Az^2O^6$.

$CaAz^2O^6$	164	0,270	44,3
$CuAz^2O^6$	188	0,212	39,8
$SrAz^2O^6$	211	0,197	41,6
$BaAz^2O^6$	261	0,181	46,9

Moyenne de μP_m : 43,1.

Chlorates.

$NaClO^3$	107	0,216	23,1
$KClO^3$	122,6	0,155	19,0

Moyenne de μP_m : 21,0.

Bromates.

$NaBrO^3$	158	0,131	20,7
$KBrO^3$	167	0,150	25,1

Moyenne de μP_m : 22,8.

Iodates.

KIO^3	214	0,106	22,8

Phosphates.

$NaPO^3$	102	0,198	20,2
$Na^4P^2O^7$	266	0,295	78,4

	P_m.	μ.	μP_m.
NaH^2PO^4	120	0,200	24,0
Na^2HPO^4	142	0,292	41,5
Na^3PO^4	164	0,392	64,3
$(AzH^4)^2HPO^4$	132	0,326	43,1

Carbonates.

Li^2CO^3	74	0,577	42,7
Na^2CO^3	106	0,377	40,0
K^2CO^3	138	0,297	40,8

Moyenne de μP_m : 41,2.

Sulfates : $SO^4M'^2$.

Li^2SO^4	110	0,366	40,3
$(AzH^4)^2SO^4$	132	0,325	42,9
Na^2SO^4	142	0,271	38,5
K^2SO^4	174	0,248	43,1
Rb^2SO^4	266	0,164	43,7
Ag^2SO^4	312	0,144	45,2
Cs^2SO^4	361	0,125	44,3

Moyenne de μP_m : 42,5.

Sulfates de sesquioxydes.

$Al^2(SO^4)^3$	342,8	0,381	130,5
$Fe^2(SO^4)^3$	400	0,362	135,0

Moyenne de μP_m : 132,8.

Sulfates : SO^4M''.

$MnSO^4$	151	0,288	43,5
$FeSO^4$	152	0,284	43,2
$NiSO^4$	155	0,265	40,8
$CoSO^4$	155	0,255	39,5
$CuSO^4$	159,4	0,282	44,9
$ZnSO^4$	161	0,275	44,3
$CdSO^4$	208	0,220	45,7

Moyenne de μP_m : 43,1.

Sels divers.

Na^3AsO^4	206	0,298	61,4
$NaC^2H^3O^2$	82	0,240	19,7
$KC^2H^3O^2$	98	0,225	22,1
$K^2C^2O^4$	166	0,220	36,5
$(AzH^4)^2C^2O^4$	124	0,329	40,8
$Zn(C^3H^5O^3)^2$	243	0,200	48,6

	P_m.	μ.	μP_m.
$(AzH^4)NaHPO^4$	281	0,303	45,1
$NaKC^4H^4O^6$	210	0,198	41,6
$NaKCO^3$	122	0,324	39,6

Sels doubles.

$SO^4K^2.(SO^4)^3Cr^2$	566,2	0,320	181
$SO^4K^2.(SO^4)^3Fe^2$	574,2	0,280	161
$SO^4K^2.(SO^4)^3Al^2$	516,2	0,305	156
$SO^4(AzH^4)^2.(SO^4)^3Al^2$	498,2	0,316	157
$SO^4(AzH^4)^2.SO^4Ni$	286,6	0,291	83,4
$SO^4(AzH^4)^2.SO^4Fe$	284	0,278	79
$SO^4K^2.SO^4Cu$	333	0,252	84
$SO^4(AzH^4)^2.SO^4Cu$	291	0,271	79
$AuCl^3.NaCl$	361,2	0,221	80
$PtCl^4.2NaCl$	453,5	0,267	121,1
$FeCy.4CyK$	368,4	0,340	125,3
$C^2O^4K^2.(C^2O^4)^3Fe^2$	542	0,315	170,7
$C^4H^4O^6K^2.C^4H^4O^6Sr$	461,5	0,179	83

CONCLUSIONS. — Ces résultats nous conduisent aux conclusions suivantes :

1° *Tous les sels formés par un même acide ont un même pouvoir réfringent moléculaire lorsqu'ils sont construits sur le même type.*

Ainsi pour les chlorures du type M'Cl... $\mu P_m = 21,5$ environ
— — M"Cl².. $\mu P_m = 42,8$ —
Ainsi pour les sulfates du type M'²SO⁴. $\mu P_m = 42,5$ —

. . . .

On remarque, comme corollaire à cette loi, que, dans un sel à acide polybasique, les diverses valences basiques peuvent être satisfaites par des métaux différents, sans que le pouvoir réfringent moléculaire en soit modifié.

Ainsi les sels CO^3K^2, CO^3KNa ont même pouvoir réfringent moléculaire.

2° *Les pouvoirs réfringents moléculaires des sels qui appartiennent à des types différents sont sensiblement des multiples d'un même nombre.*

Ainsi les sels

KCl; K^2SO^4; Na^3PO^4; $PtCl^4$; $Al^2(SO^4)^3$; $Fe^2K^2(C^2O^4)^4$;

ont respectivement pour pouvoirs réfringents moléculaires :

20,7; 43,1; 64,3; 89,8; 130,5; 170,7;

3° *Les pouvoirs réfringents moléculaires des sels sont fonctions du nombre de valences de l'élément métallique qui entre dans la construction de ces sels.*

Ainsi, dans l'exemple que l'on vient de citer, les valences de l'élément métallique sont respectivement :

1; 2; 3; 4; 6; 8;

et les pouvoirs réfringents sont sensiblement :

$1\times 21,5$; $2\times 21,5$; $3\times 21,5$; $4\times 21,5$; $6\times 21,5$; $8\times 21,5$;

ou en effectuant les calculs

21,5; 43,0; 64,5; 86,0; 129,0; 172,0;

4° *Le pouvoir réfringent moléculaire d'un sel double est égal à la somme des pouvoirs réfringents moléculaires des sels simples composants.*

Ainsi le pouvoir réfringent moléculaire de $AuCl^3.NaCl$, que j'ai trouvé égal à 80, est sensiblement égal à la somme du pouvoir réfringent moléculaire de $AuCl^3$, 57,6 et du pouvoir réfringent moléculaire de NaCl, 23 ; en effet, on a :

$$57,6 + 23 = 80,6.$$

On trouverait de même que l'on a sensiblement :

$$\mu P_m \text{ de } SO^4K^2.(SO^4)^3Al^2 = \mu P_m \text{ de } SO^4K^2 + \mu P_m \text{ de } (SO^4)^3Al^2, \text{ etc.}$$

Observations. — 1° Les variations que présentent les produits μP_m, dans une même catégorie de sels, nous paraissent imputables bien plus à des causes d'erreur d'ordre chimique (purification, titrage des solutions, etc.) qu'aux déterminations optiques elles-mêmes.

2° Outre les 78 sels que contiennent ces tableaux, nous en avons trouvé un certain nombre (7 jusqu'à présent) qui semblent s'écarter de la troisième loi. Comme ils sont pour la plupart difficiles à obtenir à l'état de pureté, je ne sais si l'anomalie qu'ils présentent tient à leur nature ou à leur impureté possible. Dans tous les cas, ils feront l'objet d'une communication à la Société chimique.

3° Il est inutile d'insister sur l'intérêt que présentent ces résultats, tant au point de vue de la théorie mécanique de la réfraction que des applications à la chimie. Mais pour qu'ils puissent fournir tous les éléments d'une méthode propre à la détermination des poids moléculaires, il est indispensable de les compléter par des notions d'un autre ordre que je ferai connaître sous peu.

4° Ces observations conduisent à la notion nouvelle de *masses optiquement équivalentes*, que je me propose de développer prochainement.

(Travail fait au laboratoire de physique de la Faculté de médecine de Lille.)

N° 20. — Sur le chlorure d'azocuminyle ;
par M. P. ALEXEYEFF.

On ne connaît pas jusqu'à présent de chlorures des acides azoïques. Pourtant ils se forment très facilement. Le PCl^5 ordinairement réagit à une température très peu élevée, et on obtient des produits bien cristallisables. Ainsi, quand on chauffe deux parties de pentachlorure de phosphore avec 1 partie d'acide azocuminique, la réaction commence vers 50°, puis tout se liquéfie, et le liquide, rouge après le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Le produit se dissout très bien dans l'éther ainsi que dans la benzine, et puis, après l'évaporation, débarrassé d'une petite quantité de liquide ($POCl^3$) par le papier buvard, et, recristallisé,il forme des aiguilles rouge-orangé fondant à 135°.

M. le professeur Armaschewsky a eu l'obligeance de mesurer les crist aux dechlorure d'azocuminyle et m'a communiqué les données suivantes :

Système monoclinique.

$a : b : c = 1,5268 : 1 : ?;$ $\beta = 53°39'.$

Les cristaux présentent la combinaison des formes :

$a = (100) \infty P \infty$; $m = (110) \infty P$; $c = (001) 0P$;

	Mesuré.	Calculé.
$m : m = (110) : (110)$..	101°	»
$a : c = (100) : (001)$....	126°21'	»
$a : m = (100) : (110)$...	129°5'	129°8'
$c : m = (001) : (110)$...	112°11'	111°58'

« Le clivage parallèle à la face (100) ∞ P ∞ est assez complet. Une lame, parallèle à une face (100) ∞ P ∞ donne deux extinctions rectangulaires, dont l'une est parallèle à l'arête que la face fait avec (001) 0P. »

Le chlorure d'azocuminyle se décompose par l'eau très lentement. Même dans les alcalis, il ne se dissout que très difficilement, Avec les alcools, il donne des éthers correspondants, par exemple l'éther diméthylique, diéthylique, etc., identiques avec ceux que j'ai décrits il y a déjà quelque temps (voy. *Bull.* t. 42, p. 321

Beilstein, *Handbuch des Chemie*, 2 édit., t. **, p. 1196). Avec l'ammoniaque concentrée il donne l'amide azocuminique que je n'ai pas pu jusqu'à présent obtenir en cristaux.

0,115 grammes de chlorure d'azocuminyle ont donné 0,1129 de chlorure d'argent, ce qui correspond à 18,02 0/0 de chlore, tandis que la formule $\begin{matrix} Az.C^6H^3(C^3H^7)COCl \\ \| \\ Az.C^6H^3(C^3H^7)COCl \end{matrix}$ exige 18,158 0/0.

Les autres azo-acides se comportent de la même manière. M. Onspensky a obtenu le chlorure de para-azobenzoyle en aiguilles rouges fondant à 145°,5 ; avec l'alcool, elles donnent l'éther *p*-azobenzoïque fusible à 114°,5, et non à 88°, comme l'affirme M. Fittica.

M. Pleskonossoff a obtenu le chlorure de méta-azobenzoyle, en aiguilles jaune d'or, fondant à 87-89° et donnant avec les alcools éthylique et méthylique des éthers correspondants.

Dans peu de temps, MM. Onspensky et Pleskonossoff, ainsi que quelques autres élèves de notre laboratoire, feront des communications sur les chlorures qu'ils ont obtenus. Le but de ma note est de nous assurer la liberté d'étude de la réaction entre le pentachlorure de phosphore et les acides azo- et azoxy-.

Il me semble que les chlorures des acides azo- nous donnent non seulement le moyen de préparer les divers dérivés : éthers, amides, etc., ainsi que le moyen de purifier les acides azo (principalement ceux qui sont amorphes), mais, ce qui est le plus important, le moyen certain d'en établir le poids moléculaire.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Dérivés de l'acide o.-sulfobenzoïque; C. FAHLBERG et **R. BARGE** (*D. ch. G.*, t. **, p. 754). — Lorsque l'on évapore à sec au bain-marie un mélange de sulfinide benzoïque et d'acide chlorhydrique, on obtient uniquement l'o.-sulfobenzoate acide d'ammonium

$$C^6H^4{<}{}^{CO}_{SO^2}{>}AzH + 2H^2O = C^6H^4{<}{}^{COOH}_{SO^2OAzH^4}.$$

L'acide o.-sulfobenzoïque libre peut s'obtenir en traitant le sel ammoniacal précédent par un excès d'acide sulfurique concentré et chaud, ou mieux, en préparant le sel d'argent et le décomposant par l'acide chlorhydrique ou l'hydrogène sulfuré. Dans tous les cas, l'acide cristallise avec 3 molécules d'eau, qu'il ne perd complètement ni à 100° ni dans le vide sec; une température comprise entre 100-105° le décompose complètement. L'acide o.-sulfobenzoïque peut fondre dans son eau de cristallisation. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

Le chlorure d'acétyle le transforme en son anhydride; ce dernier peut également s'obtenir en traitant le sulfobenzoate de potassium par le perchlorure de phosphore

$$3C^6H^4<^{COOK}_{SO^2OK} + PCl^5 = 3KCl + KPO^3 + 3C^6H^4<^{CO}_{SO^2}>O.$$

Il faut alors opérer à 180° en tubes scellés et traiter le produit de la réaction par la benzine ou l'éther bien sec. Par refroidissement de ses solutions, l'anhydride cristallise en grandes tables monocliniques, fusibles à 118-119°, insolubles dans l'eau, mais ne tardant pas à disparaître au sein de ce liquide, par suite de leur transformation en acide.

Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac dans une solution benzénique de cet anhydride, on voit que le gaz est lentement absorbé, et l'on obtient finalement un précipité blanc que ses propriétés doivent faire considérer comme le sel ammoniacal de l'acide benzaminesulfonique. La réaction s'est donc faite suivant l'équation

$$C^6H^4<^{CO}_{SO^2}>O + 2AzH^3 = C^6H^4<^{COAzH^2}_{SO^2OAzH^4}.$$

Ce sel cristallise, au sein de l'alcool, en fines aiguilles blanches, fusibles à 255-256°.

L'acide chlorhydrique concentré le transforme à 170° en o.-sulfobenzoate acide d'ammonium

$$C^6H^4<^{COAzH^2}_{SO^2OAzH^4} + H^2O + HCl = C^6H^4<^{COOH}_{SO^2OAzH^4} + AzH^4Cl.$$

L'o.-benzaminesulfonate d'argent cristallise avec H^2O en tables monocliniques très brillantes, que la lumière ou les corps organiques, tels que le papier à filtrer, décomposent très rapidement.

L'acide o.-benzaminesulfonique s'obtient en traitant son sel d'argent par un courant d'hydrogène sulfuré. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise en prismes qui contiennent encore 1 molécule d'eau. Si l'on traite l'o.-sulfobenzoate acide

d'ammonium par la résorcine, on obtient un corps qui renferme $C^{13}H^{13}O^6SAz$.

$$C^6H^4<^{COOH}_{SO^2OAzH^4} + C^6H^4<^{OH}_{OH} = C^{13}H^{13}O^6SAz + H^2O.$$

L'acide chlorhydrique à 200° transforme ce corps en résorcine et sulfobenzoate acide d'ammonium. Il se produit donc la réaction inverse.

Ce composé ne peut donc avoir que l'une des deux formules de constitution suivantes :

$$C^6H^4<^{COOC^6H^4OH}_{SO^2OAzH^4} \quad \text{ou} \quad C^6H^4<^{COC^6H^3<^{OH}_{OH}}_{SO^2OAzH^4}.$$

Or, si on le traite par la potasse alcoolique, il se fait un dégagement d'ammoniaque, et l'on obtient un précipité blanc qui renferme $C^6H^6<^{CO.C^6H^3<^{OK}_{OK}}_{SO^2OK}$; la seconde des deux formules données plus haut est donc seule admissible.

Si, au lieu d'employer molécules égales des deux corps, on chauffe ensemble un mélange de 1 molécule d'acide o.-sulfobenzoïque et de 4 molécules de résorcine, on obtient un nouveau composé qui renferme $C^{31}H^{20}O^8S + 4H^2O$, et dont l'étude n'est pas terminée.

Ce mémoire infirme complètement les travaux de Brackett et Hayes, de Remsen et Hayes (*Am. chem. Journal*, t. **9**, p. 372 et 399) sur l'acide o.-sulfobenzoïque et la sulfofluorescéine.

CH. C.

Action des éthers simples sur la combinaison sodée de l'éther phénylsulfonacétique ; R. OTTO et **A. RÖSSING** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1447). — En traitant par les iodures alcooliques, en présence d'alcool absolu, la combinaison sodée de l'éther phénylsulfonacétique, Michael et Palmer (*Amer. chem. Journ.*, t. **7**, p. 65) ont obtenu des éthers de la forme $C^6H^5SO^2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}COOC^2H^5$. Malheureusement il n'ont dosé que le soufre.

Les recherches qui font l'objet du présent mémoire démontrent que l'éthylate de sodium réagit sur l'éther phénylsulfonacétique comme le ferait la soude elle-même. L'iodure alcoolique n'intervient en aucun cas, et l'on obtient toujours de la méthylphénylsulfone $CH^3SO^2C^6H^5$, fusible à 88-89°.

Bien plus, si l'on n'emploie pas d'alcool, et que l'on essaye de faire agir l'iodure d'éthyle, par exemple, sur la combinaison sodée bien sèche de l'éther phénylsulfonacétique, on n'observe aucune action, même à 150°, en tubes scellés. CH. C.

Communications diverses; R. OTTO et A. RÖSSING (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1453). — *Distillation sèche de la combinaison sodée de l'éther phénylsulfonacétique.* — En chauffant la combinaison sodée de l'éther phénylsulfonacétique, on voit distiller une huile lourde qui passe vers 210°. Le résidu de l'opération se compose d'une masse noire qui renferme du sulfure et du carbonate de sodium.

L'huile distillée ne renferme que des sulfures de phényle et d'éthyle et de phényle $(C^6H^5)^2S$, $C^2H^5SC^6H^5$, et de la méthylphénylsulfone.

Action réciproque des sels de sodium des acides dibromhydrocinnamique et benzinesulfinique. — Cette expérience a été tentée pour voir si les atomes de brome de l'acide dibromhydrocinnamique seraient remplaçables par le radical $C^6H^5SO^2$. Les sels ont été délayés dans l'alcool et chauffés pendant 4 jours au réfrigérant ascendant. Au bout de ce temps, on peut constater qu'il s'est formé du disulfure de phényle, de l'α-bromostyrol, les acides cinnamique et benzinosulfinique libres, et, de plus, deux corps dont l'étude n'a pas été poussée plus loin; l'un d'eux contient du soufre, l'autre n'en renferme pas. CH. C.

Sur l'éther bromodinitrophénylacétylacétique; C.-L. JACKSON et G.-D. MOORE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 990). — Cet éther s'obtient en faisant réagir la tribromodinitrobenzine sur l'éther acétylacétique sodé en présence de benzine bien sèche. Il est bon de chauffer pendant quelque temps au réfrigérant ascendant. Le produit de la réaction est versé dans l'eau; la solution aqueuse est séparée de la benzine, légèrement acidulée, puis agitée avec de l'éther; par évaporation de ce solvant on obtient une huile brune, que l'on reprend par l'alcool. Ce liquide laisse bientôt déposer des lames rhombiques fusibles à 96° et constituant l'éther bromodinitrophénylacétylacétique

$$C^6H^2Br(AzO^2)^2CH{<}^{COCH^3}_{CO.OC^2H^5}.$$

L'acide sulfurique de densité 1,44 le saponifie à chaud en donnant la cétone $C^6H^2Br(AzO^2)^2CH^2COCH^3$, fusible à 113°.

Ce dernier composé doit posséder un atome d'hydrogène rem-

plaçable par du sodium, mais on ne peut vérifier ce fait à cause de l'atome de brome qui existe dans la molécule. On peut tourner la difficulté en traitant cette acétone par l'aniline; on obtient ainsi un corps $C^6H^2(AzHC^6H^5)(AzO^2)^2CH^2COCH^3$, cristallisant dans l'alcool en aiguilles jaunâtres fusibles à 131°. Il est facile de s'assurer ensuite de l'existence d'un dérivé sodé. CH. C.

Sur les corps bisdiazoamidés; H. GOLDSCHMIDT et V. BADL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 933). — Le premier de ces corps a été obtenu en traitant le chlorure de p.-diazotoluène par l'éthylamine; on obtient ainsi la bis-p.-diazotoluène-éthylamine *Bull.*, t. **50**, p. 185).

$$3C^2H^5AzH^2 + 2C^7H^7Az^2Cl = 2C^2H^5AzH^2HCl + C^2H^5Az<^{Az^2C^7H^7}_{Az^2C^7H^7}.$$

Or comme en traitant le nitrate de diazobenzine par l'éthylamine, Bæyer et Jæger avaient autrefois obtenu la diazobenzinéthylamine $C^2H^5AzHAz^2C^6H^5$, il était intéressant de rechercher si la première réaction est susceptible de quelque généralité.

La *bisdiazobenzineméthylamine* s'obtient en traitant à froid le chlorure de diazobenzine par une solution de méthylamine. Elle forme de belles aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 112-113°, solubles dans l'éther et la benzine, solubles, mais seulement à l'ébullition, dans l'alcool et la ligroïne.

L'acide sulfurique étendu la décompose à chaud; il se dégage de l'azote et l'on obtient de la méthylamine, de l'aniline, du phénol, de l'alcool méthylique ainsi qu'une très petite quantité d'amidoazobenzine.

Le chlorhydrate d'aniline la transforme en amidoazobenzine. Enfin l'hydrogène naissant, dégagé par la poudre de zinc et l'acide acétique en solution alcoolique, la décompose intégralement en méthylamine et phénylhydrazine. La méthylamine pure donne avec le chlorure de p.-diazotoluène un corps fusible à 147°, soluble dans l'alcool et l'éther de pétrole, c'est la *bis-p.-diazotoluèneméthylamine* $CH^3Az<^{Az^2C^6H^4CH^3}_{Az^2C^6H^4CH^3}$. Elle peut constituer le seul produit de la réaction.

Mais si la méthylamine n'est pas pure et contient de la diméthylamine, il se forme aussi de la *p.-diazotoluènediméthylamine* $^{CH^3}_{CH^3}>AzAz^2C^6H^4CH^3$ cristallisant en tables rhombiques, fusibles à 46°, très solubles dans l'éther et la ligroïne.

Les acides étendus la décomposent en dégageant de l'azote; il se forme alors de la diméthylamine et du p.-crésol.

Le chlorure d'o-diazoanisol $C^6H^4<{O.CH^3 \atop Az=AzCl}$ réagit aisément sur la méthylamine et donne la *bis-o.-diazoanisolméthylamine*

$$CH^3Az<{Az^2C^6H^4OCH^3 \atop Az^2C^6H^4OCH^3}.$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 140-141°.

La *bis-p-diazoanisolméthylamine* fond à 111-112°.

Nous mentionnerons simplement les corps suivants dont les modes de préparation ou de décomposition sont analogues à ceux que nous avons cités plus haut.

La *bis-diazobenzinéthylamine* fond à 70-71°.

La *bis-o-diazoanisoléthylamine* cristallise en petits prismes fusibles à 130°.

Le dérivé para fond à 114-115°.

La *bis-diazobenzinallylamine* fond à 74° après plusieurs cristallisations dans l'éther.

La *bis-p-diazotoluènallylamine* fond à 85-87°. CH. C.

Action de l'acide sulfurique sur les acides γ et δ-isatropiques; C. LIEBERMANN et O. BERGAMI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 782). — L'auteur fait remarquer que les acides γ et δ isatropiques qu'il a décrits il y a peu de temps (*Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 421) n'ont aucune relation chimique avec l'acide atropique, mais bien avec l'acide cinnamique, dont ils sont des polymères. Il préfère cependant, au lieu de leur donner le nom d'acides polycinnamiques, les désigner d'une manière empirique. La variété de coca, qui fournit la plus grande quantité de bases amorphes d'où ces acides sont extraits, porte le nom de *truxillo*. L'auteur en raison de ce fait propose d'appeler:

L'acide γ-isatropique..................	Acide α-truxillique
L'acide δ-isatropique..................	Acide β-truxillique
L'acide ε-isatropique..................	Acide γ-truxillique
La γ-isatropylcocaïne..................	α-truxilcocaïne (α-truxilline)
La δ-isatropylcocaïne..................	β-truxilcocaïne (β-truxilline)

Les acides sulfonés $C^8H^6<{CO^2H \atop SO^3H}$, qui prennent naissance en partant des soi-disant acides γ et δ isatropiques (α et β-truxillique) et qui ont été décrits dans un mémoire précédent (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 129. *Bull.* 3e série, t. **2**, p. 422), diffèrent des acides cinnamiques sulfoconjugués. Les acides méta et parasulfocinnamiques réduisent facilement une solution de permanganate de potassium,

ce que ne font pas tous les acides sulfotruxilliques. De plus, il y a de sensibles différences dans les solubilités de sels de baryum, tant acides que neutres. Le tableau suivant permet de s'en rendre compte.

	Solubilité des sels de barium — neutre.	Solubilité des sels de barium — acide.	Action sur le permanganate de potasse.
Acide p.-sulfocinnamique.	Très peu soluble, même à chaud.	Longues aiguilles, peu solubles à froid, très solubles à chaud.	Réduit rapidement, même à froid, le permanganate.
Acide m.-sulfocinnamique.	Très soluble.	Peu soluble.	*Idem.*
Acide (*a*) sulfo-α-truxillique.	Très soluble dans l'eau froide, se précipitant presque intégralement par ébullition de la solution.	*Idem.*	Ne réduit pas le permanganate, même à l'ébullition.
Acide (*b*) sulfo-α-truxillique.	Très soluble à chaud et à froid.	Assez peu soluble.	Réduit lentement à froid, rapidement à chaud.
Acide sulfo-β-truxillique.	*Idem.*	*Idem.*	Ne réduit pas à froid, réduit lentement à chaud.

L'acide (*a*) sulfo-α-truxillique et l'acide sulfo β-truxillique sont l'un et l'autre sulfonés en position para, car leur fusion avec la potasse donne de l'acide paroxybenzoïque.

Acide oxytruxillique $\left(C^6H^4{<}{OH(1) \atop CH{=}CH\text{-}CO^2H(4)}\right)^n$. — On fait tomber dans de la potasse en fusion un quart ou un cinquième de son poids de (*a*) sulfo-α-truxillate de sodium finement pulvérisé. On chauffe jusqu'à ce que la masse commence à jaunir et à bouillonner légèrement. La masse fondue est reprise par l'eau, après refroidissement, et décomposée par l'acide sulfurique étendu. On agite alors la solution acide avec de l'éther, qu'on évapore. On purifie le nouvel acide par cristallisation dans l'eau bouillante. La solution abandonne par refroidissement des prismes à éclat vitreux qui sont anhydres et fondent à 273°.

L'acide oxytruxillique est très soluble à chaud, peu soluble à froid ; il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Son sel

de baryum est soluble, mais ses sels d'argent et de plomb se présentent sous forme de précipités blancs pulvérulents, quand on les forme par double décomposition avec le sel ammoniacal. Le chlorure ferrique ne donne pas de coloration violette; mais au bout de quelque temps, il se forme un précipité jaune.

L'acide oxytruxillique se comporte comme un polymère de l'acide paroxycinnamique.

Quand on transforme l'acide α-truxillique en dérivé sulfoné, il se forme en petite quantité un produit insoluble, aussi bien dans les alcalis que dans les acides; quand on modère l'action de l'acide sulfurique, ce produit devient le principal de la réaction.

Truxone $(C^9H^6O)^n$. — On dissout une partie d'acide α-truxillique dans 20 fois son poids d'acide sulfurique fumant (densité 1,94); une légère élévation de la température permet à la substance de se dissoudre. Quand on verse la solution dans l'eau, il se précipite de la *truxone* souillée par un peu d'acide sulfoné et un peu d'acide truxillique inaltéré. On la débarrasse de ces deux impuretés en la faisant digérer avec une solution ammoniacale étendue et bouillante.

La *truxone* est extrêmement peu soluble dans les dissolvants usuels; l'acide acétique cristallisable, le cumène et le xylène sont ceux qui la dissolvent le mieux. Elle fond à 289° et se sublime, sans se décomposer, en lamelles incolores.

La *truxone* est une substance extrêmement stable. L'acide nitrique de densité 1,38 la dissout sans l'altérer : elle cristallise dans ce dissolvant en belles aiguilles brillantes, longues de plus d'un centimètre, qu'on lave à l'eau, sans autre précaution.

La solution acétique de truxone n'est pas attaquée par l'acide chromique.

La truxone prend naissance d'après l'équation :

$$(C^8H^7-CO^2H)^n-nH^2O=(C^9H^6O)^n.$$

L'auteur est porté à admettre les formules de constitution suivantes ou des formules analogues :

CO²H, CH CH, CH CH, CO²H = 2H²O + CO, CH CH, CH CH, CO

Acide α-truxillique. Truxone.

Tout l'oxygène se trouve dans ce corps à l'état de carbonyle, ce dont on peut s'assurer par les expériences suivantes :

Le perchlorure de phosphore transforme la truxone en un pro-

duit cristallisé de formule $(C^9H^6Cl^2)^n$, soluble dans la benzine, assez soluble dans l'acide acétique et dans l'alcool, qui se présente sous forme d'aiguilles brillantes et incolores qui fondent à 178°.

Truxonanilide $(C^9H^6.AzC^6H^5)^n$. — Ce corps se produit quand on porte quelque temps à l'ébullition un mélange d'une partie de truxone, de 1 partie d'aniline et de 8 parties d'acide acétique cristallisable. L'anilide se précipite sous forme de petites aiguilles jaunes, peu solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'acide acétique, plus solubles dans le xylène et le cumène. Elles fondent à 270° en se décomposant.

Truxonephénylhydrazine. — Ce produit se prépare d'une manière analogue, il est en aiguilles jaunes fondant à 270°.

Dans le but de transformer la truxone en hydrocarbure, on l'a chauffée en tube scellé à 180° avec de l'acide iodhydrique (6 à 7 parties) et du phosphore rouge. L'acide iodhydrique était de densité 1,7 et le temps de chauffe de 2 heures. Le contenu des tubes, étendu d'eau, abandonne la nouvelle substance mélangée de phosphore. On enlève la matière organique par le cumène bouillant. Elle forme de petites aiguilles jaunes.

Truxène.— Cette nouvelle combinaison est un hydrocarbure qui jouit de remarquables propriétés. Il ne se dissout guère que dans le chloroforme, le cumène et l'aniline à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré, l'acide nitrique de densité 1,38 sont sans action sur lui. Il fond sur une lame de platine, mais au-dessus de 360°. Toutes ces propriétés rendent vraisemblable qu'il s'est passé comme une nouvelle condensation.

Truxènequinone. — Si l'on fait digérer quelque temps une partie de truxène avec une solution bouillante d'acide chromique dans l'acide acétique (5 p. d'acide chromique, 50 p. d'acide acétique), il se forme une subtance colorée en jaune-serin, qui cristallise dans le cumène ou l'aniline en belles aiguilles jaunes, qui ne sont pas encore fondues à 360°. L'acide sulfurique concentré et froid la dissout en se colorant en brun; l'addition d'eau la précipite inaltérée. L. BV.

Sur le β-éthyl-α-stilbazol et quelques-uns de ses dérivés; C. PLATH (*D. ch. G.* **22**, p. 1057). — Dans un mémoire précédent (*Bull.* (3), t. **1**, p. 540) l'auteur a décrit la formation de l'éthyl-α-stilbazol, en partant de la collidine de l'aldéhyde et de l'aldéhyde benzoïque. Quand on réduit ce corps par l'acide

iodhydrique fumant, on fixe sur lui deux atomes d'hydrogène et on le transforme en *β'-éthyl-α-stilbazoline* :

```
            CH
          /    \
C²H⁵-C          CH
     |          |
    CH          C-CH²-CH²-C⁶H⁵
      \        /
          Az
```

Quant on le traite par le sodium et l'alcool, on transforme son noyau pyridique en noyau pipéridique en lui faisant fixer 6 atomes d'hydrogène.

Les sels de la stilbazoline sont extrêmement solubles et difficilement cristallisables. Le chloroplatinate s'obtient sous forme d'une masse caséeuse ; le *chloraurate* se précipite huileux et reste perpétuellement dans cet état.

L'action physiologique de cet alcaloïde se rapproche beaucoup de celle de la stilbazoline; leur pouvoir toxique est très voisin.

On fixe facilement une molécule de brome sur l'éthyl-stilbazol pour avoir le produit C^2H^5-C^5H^3Az-CHBr-CHBr-C^6H^5. Ce corps fond à 127° et forme des cristaux blancs assez solubles dans les dissolvants neutres.

Dans l'intention de remplacer les deux atomes de brome par deux restes acétiques, l'auteur a traité le bromure d'éthylstilbazol en solution acétique par l'acétate d'argent. Au bout de 5 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant la quantité de bromure d'argent n'augmente plus. L'acétate doit être alors en solution dans la liqueur, mais il est extrêmement difficile de l'en extraire. La distillation du produit dans le vide n'est pas possible, parce qu'il mousse trop ; distillé à la pression ordinaire, il ne mousse pas, mais il se décompose presque entièrement. On obtient seulement une petite quantité d'un liquide rouge qui possède la composition attendue.

L'auteur a tenté d'être plus heureux en traitant ce même corps bromé par l'eau, dans l'intention de remplacer les deux Br par deux oxhydriles. Même en chauffant avec de l'eau en tube scellé, on n'est pas arrivé à un résultat appréciable.

Oxydation du β-éthyl-α-stilbazol.— Cette oxydation se fait aisément par le permanganate de potassium en solution aqueuse à 2 0/0. Elle donne, en quantité pour ainsi dire théorique, un mélange d'acide benzoïque et d'acide isocinchoméronique.

L. BV.

Combinaisons aromatiques du bismuth. A. MICHAELIS et **A. MARQUARDT** (*Lieb. An. Ch.*, t. **251**, p. 323 à 335). — Il a déjà été rendu compte de ce mémoire (t. **47**, p. 605). La *triphényle-bismuthine* $Bi(C^6H^5)^3$ est dimorphe, mais ses deux formes appartiennent au type clinorhombique. La première cristallise dans l'alcool en aiguilles ou prismes dont les faces font entre elles des angles de 109°40′ et 70°40′. L'autre modification, plus rare, se présente en lames minces et se produit, par exemple, lorsque la solution alcoolique renferme de la bromobenzine. Les cristaux tabulaires sont limités par les faces *p* et *m;* angles $m : m = 100°,22'$, $pm = 73°43'$. Les prismes fondent à 78°, les tables à 75°.

On a déjà fait connaître le bromure et le chlorure de triphénylbismuthine $(C^6H^5)^3BiCl^2$. L'*azotate* $(C^6H^5)^3Bi(AzO^3)^2$, obtenu par double décomposition entre le chlorure dissous dans l'alcool et l'azotate d'argent, cristallise par la concentration en aiguiles incolores, peu solubles dans l'alcool froid. En traitant la solution alcoolique du bromure par la soude alcoolique et la solution filtrée par CO^2, on obtient un précipité volumineux qui est un carbonate basique.

Le *bromure de bismuth-diphényle* $(C^6H^5)^2BiBr$ est un précipité jaune produit lorsqu'on mélange les solutions éthérées de bismuth-triphényle et de bromure de bismuth. Il se dissout à chaud dans le chloroforme sec et s'en dépose en cristaux mamelonnés. Il fond à 157-158°. L'alcool le décompose en produisant un oxybromure. La solution alcoolique donne avec le sulfure ammonique un précipité jaune, soluble dans un excès de sulfure, mais cette solution abandonne peu à peu du sulfure de bismuth.

p.-Tricrésylbismuthine $(CH^3.C^6H^4)^3Bi$. — On l'a préparée comme le composé phénylique, en chauffant le p.-bromotoluène avec le bismuthure de sodium en présence d'éther acétique. Elle est soluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme, l'alcool chaud, peu soluble dans l'alcool froid. Elle cristallise en prismes aplatis, incolores, fusibles à 120°. Elle fixe Br^2 et Cl^2. Le *dichlorure* $(C^7H^7)^3BiCl^2$ cristallise dans un mélange d'alcool et de chloroforme en aiguilles blanches fusibles à 147°, peu solubles dans l'alcool froid. Le *dibromure* $(C^7H^7)^3BiBr^2$ cristallise en aiguilles jaunes qui fondent à 111-112°. L'*azotate* $(C^7H^7)^3Bi(AzO^3)^2$ est en aiguilles ou en lamelles brillantes.

Trixylylbismuthine (1.3.4), $[(CH^3)^2C^6H^3]^3Bi$. — Obtenue en partant du bromométaxylène (1.3.4), elle cristallise dans le chlo-

roforme additionné d'alcool en aiguilles feutrées, fusibles à 175°.

Le dichlorure $(C^8H^9)^3BiCl^2$ cristallise en petits prismes brillants, fusibles à 161°. *Le dibromure* est en fines aiguilles qui fondent à 117°. ED. W.

Sur l'éther (6) éthoxyl-α-pyrone-(3.5)-dicarbonique, produit de condensation interne de l'éther dicarboxylglutaconique; H. GUTHZEIT et O. DRESSEL (*D. ch. G.*, t. 28, p. 1413-1430). — Comme l'ont montré Conrad et Guthzeit, le chloroforme réagit sur l'éther sodomalonique en donnant la combinaison sodée de l'éther dicarboxylglutaconique

$$\begin{array}{l} CNa:(CO^2C^2H^5)^2 \\ | \\ CH{=}C{=}(CO^2C^2H^5)^2 \end{array}$$

; mais cette réaction a lieu d'après l'équation :

$$4CHNa(CO^2C^2H^5)^2 + CHCl^3 = 3NaCl + 2CH^2(CO^2C^2H^5)^2 + C^{15}H^{21}O^8Na,$$

au lieu de celle qu'ils avaient annoncée (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 222, p. 249).

L'éther dicarboxylglutaconique qui en résulte se décompose partiellement, quand on le distille à la température ordinaire, entre 270 et 280°. Dans le vide, au contraire, sa décomposition est complète ; il se dégage d'abondantes fumées blanches, qui vont se perdre dans la trompe, et jusqu'à 200° il ne passe rien. A cette température, il commence à distiller un corps, qui cristallise par refroidissement, et le résidu se décompose lui-même au delà de 220°. On purifie le produit distillé par cristallisation dans la ligroïne, où il se dissout facilement à chaud et très peu à froid. Il se présente alors sous forme d'aiguilles blanches soyeuses, fusibles à 94°, solubles dans tous les dissolvants, sauf l'eau et l'alcool.

On l'obtient avec un meilleur rendement (70 0/0 de l'éther employé) en chauffant dans le vide l'éther dicarboxylglutaconique jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de fumées blanches, mais sans distiller. Le résidu est alors pulvérisé, lavé avec un peu d'éther, puis cristallisé dans le pétrole.

Ce composé répond à la formule $C^{13}H^{16}O^7$ et diffère, par conséquent, de l'éther dicarboxylglutaconique par une molécule d'alcool. On peut constater que le dédoublement a lieu ainsi en faisant passer les vapeurs blanches qui se dégagent sur du chlorure de calcium, qui retient l'alcool. Son poids moléculaire, déterminé par la méthode de Raoult, est 287,7, au lieu de 284.

D'après ses réactions, il ne présente nullement les propriétés

d'un acide acétonique, mais bien celles d'une lactone. Aussi l'on ne peut lui attribuer la formule

$$CH\begin{matrix} \diagup C=(CO^2C^2H^5)^2 \\ >CO \\ \diagdown C(CO^2.C^2H^5) \end{matrix},$$

qui expliquerait assez son mode de formation. Les auteurs admettent que l'acide dicarboxylglutaconique subit d'abord une transposition moléculaire, et que le composé transitoire

$$\begin{matrix} C\diagup CO^2C^2H^5 \\ \diagdown C\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \\ | \\ CH=C=(CO^2C^2H^5)^2 \end{matrix},$$

perdant une molécule d'alcool, donne la lactone

$$\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ C \\ CH \diagup \quad \diagdown COC^2H^5 \\ (CO^2C^2H^5)C \| \quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \end{matrix}$$

qui, d'après cette constitution, est voisine des acides coumalique et isodéhydracétique décrits par de Pechmann et par Hantzsch.

Du reste, toutes ses réactions, analogues à celles des dérivés du pyrone ordinaire (γ-pyrone), justifient cette manière de voir.

Saponification par l'acide chlorhydrique. — Il est à la fois saponifié et décomposé quand on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré au réfrigérant à reflux, en donnant de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'acide glutaconique. Il en est de même par ébullition avec les alcalis.

Action de l'alcool. — Abandonné avec de l'alcool absolu, il s'y dissout peu à peu, et la solution, évaporée sur l'acide sulfurique, laisse déposer de l'éther dicarboxylglutaconique par une réaction inverse de celle qui lui a donné naissance. Il fixe de même une molécule des alcools propylique et butylique, et l'éther mixte ainsi obtenu perd à la distillation dans le vide une molécule d'alcool propylique ou butylique pour reproduire le même composé fusible vers 90°.

Action de l'eau et des alcalis étendus à froid. — Sous leur influence, l'éther éthoxyl-α-pyronedicarboxonique est d'abord hydraté

en tant que lactone, puis perd une molécule d'acide carbonique en donnant l'éther isaconitique

$$\begin{array}{l} CH=(CO^2C^2H^5)^2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-CO^2C^2H^5 \end{array} .$$

Action de l'ammoniaque. — De même que les dérivés du γ-pyrone (ac. chélidonique, méconique, etc.), il réagit à froid sur l'ammoniaque aqueuse avec perte d'eau, d'après l'équation

$$C^{13}H^{16}O^7 + AzH^3 = C^{13}H^{15}AzO^6 + H^2O,$$

et, en outre, il y a saponification partielle, de sorte que, par l'addition d'acide chlorhydrique au liquide ammoniacal, on obtient un éther monoéthylique de l'acide (6) éthoxyl-α-pyridone (3.5) dicarbonique, qui, par saponification, fournit l'acide correspondant

$$\begin{array}{ccc} & C.CO^2H & \\ CH & & COC^2H^5 \\ CO^2HC & & AzH \\ & CO & \end{array}$$

Celui-ci cristallise dans l'eau chaude en fines aiguilles, qui fondent à 179° en perdant de l'acide carbonique. Il cristallise avec une molécule d'eau. Distillés en présence de poudre de zinc, ces composés dégagent l'odeur caractéristique des composés pyridiques. O. S. P.

Recherches sur le groupe du bleu de méthylène; Aug. BERNTHSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 1 à 97). (Voir *Bull.* t. **46**, p. 405). — Comme pour la première partie de ce mémoire, nous empruntons aux Berichte de Berlin (t. **22**, p. 390, extraits) le résumé donné pour cette seconde partie. L'auteur s'occupe d'abord du *rouge de méthylène* contenu dans les eaux-mères du bleu de méthylène de M. Lauth, qui dérive de la p.-amidodiméthylaniline. La formule donnée antérieurement pour ce rouge, $C^{16}H^{18}Az^4S^4.2HCl$, doit être simplifiée et écrite

$$C^8H^9Az^2S^2Cl.$$

D'après les réactions que fait connaître l'auteur, on a pour sa formule de structure $C^6H^3\begin{cases} Az(CH^3)^2Cl \\ Az \diagdown S \\ S \diagup \end{cases}$. Soumis à l'action du zinc

et de l'acide chlorhydrique ou à celle de H^2S, il donne le *p.-amido-diméthylanilinemercaptan* $C^6H^3\begin{cases} Az(CH^3)^2 & (4) \\ AzH^2 & (1) \\ SH & (2) \end{cases}$, facile à isoler par son sel de zinc $(C^8H^{11}Az^2S)^2Zn$, qui est une poudre cristalline blanche et qui est aisément converti en *bisulfure* d'*amidodiméthylaniline* $(C^8H^{11}Az^2S-)^2$, liquide jaune basique. Traité par H^2S en présence d'un agent oxydant (Fe^2Cl^6), il est de nouveau converti en *rouge de méthylène*

$$C^8H^{11}Az^2SH + H^2S + HCl + O^3 = 3H^2O + C^8H^9Az^2S^2Cl.$$

Si l'on réalise cette oxydation en présence de diméthylaniline, on obtient le *bleu de méthylène* $C^{16}H^{18}Az^3SCl$:

$$C^8H^{11}Az^2SH + C^8H^{11}Az + HCl + O^3 = C^{16}H^{18}Az^3SCl + 3H^2O.$$

La position ortho (1 et 2) des groupes AzH^2 et SH est établie par les réactions suivantes : l'action du chlorure d'acétyle sur le mercaptan fournit l'*anhydrobase* $(CH^3)^2AzC^6H^3\langle{}^{S}_{Az}\rangle C.CH^3$ (aiguilles en rosettes d'un blanc verdâtre); par l'action de l'acide azoteux on obtient la *combinaison thiodiazoïque* $(CH^3)^2AzC^6H^3\langle{}^{S}_{Az}\rangle Az$, aiguilles jaunes, fusibles à 78°.

En traitant une solution de rouge de méthylène par l'ammoniaque ou par un alcali, il se produit d'une part une huile basique qui est le *bisulfure* ci-dessus et qui abandonne peu à peu des cristaux d'un *persulfure* (voir plus loin) ; d'autre part le sel d'un acide bien cristallisé, l'*acide amidodiméthylaniline-thiosulfonique* $(CH^3)^2Az.C^6H^3\langle{}^{AzH^2}_{S.SO^3H}$ qui, par réduction au moyen de AzH^4SH, régénère le mercaptan primitif et que les acides ou les alcalis convertissent en disulfure d'amido-diméthylaniline. Le groupe SO^3H dans cet acide est lié au soufre et non à l'azote : l'intégrité du groupe $Az.(CH^3)^2$ est en effet démontrée par ce fait que l'acide sulfonique peut fournir une indamine comme l'amidodiméthylaniline elle-même. La même relation est démontrée par la synthèse de cet acide thiosulfonique à l'aide de l'acide thiosulfureux et du produit d'oxydation rouge de l'amidodiméthylaniline :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} Az(CH^3)^2Cl \\ | \\ AzH \end{matrix}\right. + HS.SO^3H = (CH^3)^2Az.C^6H^3\left\langle\begin{matrix} AzH^2 \\ S.SO^3H \end{matrix}\right. + HCl.$$

Dans une solution de 10 grammes de sulfate d'amidodiméthylaniline dans 100 centimètres cubes d'eau, on verse d'abord goutte

à goutte une solution de 5gr,5 de bichromate dans 4gr,5 d'acide acétique, puis on ajoute à la bouillie cristalline produite une solution concentrée de 22 grammes de thiosulfate de sodium et de 27 grammes de sulfate d'aluminium.

Le mercaptan de l'amidodiméthylaniline et le sulfure correspondant, comme l'acide thiosulfonique, sont convertis en indamine verte par l'addition de bichromate à leur solution neutre, additionnée de chlorhydrate de diméthylaniline. La réaction est semblable à celle qui fournit le chlorure de tétraméthylindamine (vert de Bindschedler) :

$$AzH^2.C^6H^4Az(CH^3)^2.HCl + C^6H^5.Az(CH^3)^2 - H^4 = Az \lt \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2 \\ C^6H^4\text{-}Az(CH^3)^2Cl \end{array} \quad (1),$$

$$AzH^2.C^6H^3 \lt \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ SH \end{array} + C^6H^5.Az(CH^3)^2 - H^4 = Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^3 \lt \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ S \end{array} \gt \\ \diagdown C^6H^4.Az.(CH^3)^2 \end{array} \quad (2),$$

$$AzH^2.C^6H^3 \lt \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ S.SO^3H \end{array} + C^6H^5.Az(CH^3)^2 - H^4 = Az \begin{array}{l} \diagup C^6H^3 \lt \begin{array}{l} Az(CH^3)^2 \\ S - SO^3 \end{array} \gt \\ \diagdown C^6H^4.Az.(CH^3)^2 \end{array} \quad (3).$$

Ces matières colorantes vertes peuvent être converties aisément en *bleu de méthylène* ou en son *leucodérivé*

$$AzH \begin{array}{l} \diagup C^6H^3\text{-}Az(CH^3)^2 \\ \quad\quad \gt S \\ \diagdown C^6H^3\text{-}Az(CH^3)^2 \end{array}.$$

C'est ce qui a lieu lentement à froid, plus rapidement à chaud pour la solution du vert au soufre. Le vert sulfonique est de même converti en un leucodérivé et acide sulfurique par une ébullition prolongée :

$$2C^{16}H^{19}Az^3S^2O^3 + H^2O = C^{16}H^{19}Az^3S + SO^4H^2.$$

Ces réactions conduisent à de nouvelles méthodes de préparation du bleu de méthylène ; elles sont susceptibles d'être généralisées et d'être appliquées dans la pratique. Ainsi on a préparé une série d'acides thiosulfoniques, de mercaptans, de sulfures analogues aux précédents en prenant pour point de départ, non la diméthylaniline, mais la diéthylaniline, la p.-phénylènediamine et son dérivé tétraméthylé, et traitant ces amines par le thiosulfate de sodium

(1) Vert de Bindschedler.

(2) Sulfure de tétraméthylindamine, *vert soluble* ou *vert au soufre* (Sulfidgrün).

(3) Thiosulfonate de tétraméthylindamine, *vert insoluble* ou *vert sulfonique*.

après leur oxydation par le bichromate. Les composés sulfurés produits conduisent, par les réactions ci-dessus, à une série de matières colorantes dérivées de la thionine.

La partie expérimentale de ces recherches, auxquelles ont collaboré MM. Lazarus, Rosenberg, Mohlert et Elkan, est partagée en six parties.

I. CONSTITUTION DU ROUGE DE MÉTHYLÈNE. — Nous n'y reviendrons pas.

II. MERCAPTAN DE L'AMIDODIMÉTHYLANILINE ET DÉRIVÉS IMMÉDIATS. — Ce *mercaptan* est une huile jaunâtre très altérable. Le *sulfure* donne, avec une solution alcoolique d'acide picrique, de petites aiguilles d'un jaune vert renfermant

$$(C^8H^{11}Az^2S-)^2 + 2C^6H^3O(AzO^2)^3.$$

Le *persulfure* cristallise dans la benzine ou l'éther en aiguilles jaunes, fusibles à 97° ; il donne avec le chlorure ferrique, ainsi qu'avec l'iode, le bichromate, les nitrites, une coloration pourpre. Il a pour composition $C^{32}H^{40}Az^8S^5$ et est peut être constitué par $3Az(CH^3)^2.C^6H^3\!<\!{}^{AzH}_{S}\!>\! + C^8H^{10}Az^2S^2$ (leucodérivé du rouge de méthylène).

III. ACIDE AMIDODIMÉTHYLANILINE-THIOSULFONIQUE. — Il est soluble dans 270 parties d'eau froide et dans 25 à 30 parties d'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool. Suivant la rapidité avec laquelle on le chauffe, il fond à 193-195° ou à 201-204° ; il donne avec le chlorure ferrique, l'iode, etc., une coloration pourpre. Il forme un chlorhydrate en prismes incolores $C^8H^{12}Az^2S^2O^3.HCl$.

IV. DÉRIVÉS SULFURÉS DE DIVERSES P.-DIAMINES. — A. *Dérivés de la diéthylaniline.* — L'acide amidodiéthylaniline-thiosulfonique $Az(C^2H^5)^2C^6H^3(AzH^2)SSO^3H$ cristallise en prismes peu solubles, fusibles à 228-230°. Le *mercaptan* correspondant

$$Az(C^2H^5)^2C^6H^3(AzH^2)SH$$

a été préparé avec celui décrit plus haut et isolé à l'état de mercaptide de zinc. Le *diazodérivé* $Az(C^2H^5)^2C^6H^3.Az^2.S$ se présente en aiguilles jaunes, qui fondent à 106-107°. Le *sulfure* $(C^{10}H^{15}Az^2S-)^2$ est une huile épaisse.

B. *Dérivés de la tétraméthylparaphénylène-diamine.* — L'*acide thiosulfonique* qu'il fournit $[Az(CH^3)^2]^2C^6H^3.S.SO^3H$ est en lamelles rhombiques, fusibles vers 289°, assez solubles dans l'eau bouillante. Le *mercaptan de la tétraméthylphénylène-diamine* $[Az(CH^3)^2]^2C^6H^3.SH$, préparé par réduction de l'acide précédent, n'a été obtenu qu'à l'état de sel de zinc.

C. *Dérivés de la p.-phénylènediamine.* — L'*acide thiosulfonique* $(AzH^2)^2C^6H^3.S.SO^3H$ cristallise dans l'eau bouillante et fournit par réduction le mercaptan $(AzH^2)^2C^6H^3.SH$ dont le sel de zinc, oxydé à l'air en présence de l'ammoniaque, fournit le sulfure oléagineux qui donne avec l'acide picrique le composé cristallin $(C^6H^7Az^2S-)^2C^6H^3O(AzO^2)^3$.

V. Thiosulfonate et sulfure de tétraméthylindamine et leur conversion en bleu de méthylène. — Le thiosulfonate de tétraméthylindamine, dont la formation a été indiquée plus haut, cristallise en aiguilles vertes à reflets de laiton, anhydres à 300° et presque insolubles dans l'eau. Le *sulfure* (vert soluble au soufre) a été isolé à l'état de *chlorure zincique double*

$$2C^{16}H^{19}Az^3S.HCl + ZnCl^2,$$

qui forme une poudre d'un bleu vert foncé, à reflets rouges. Ces deux corps peuvent être convertis, comme on l'a vu, en bleu de méthylène dont le sel zincique $2C^{16}H^{18}Az^3SCl + ZnCl^2 + H^2O$ cristallise en aiguilles cuivrées.

VI. Indamines homologues et couleurs thioniniques. — Ces indamines ont été préparées à l'aide des composés sulfurés signalés dans le paragraphe IV par leur oxydation à l'aide du bichromate, en présence de diverses amines. On a ainsi obtenu les composés suivants :

1° *Thiosulfonate de diéthyldiméthylindamine*

$$Az\begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} Az(C^2H^5)^2 \\ S—SO^3 \end{matrix} > \\ C^6H^4-Az(CH^3)^2 \end{cases}.$$

Par oxydation du thiosulfonate d'amidodiéthylaniline en présence de la diméthylaniline. Il cristallise en aiguilles bronzées.

2° *Thiosulfonate de diméthyldiéthylindamine.* — On l'a obtenu par l'amidodiméthylaniline et la diéthylaniline ; c'est une masse résineuse d'un jaune de bronze.

3° *Sulfure de diéthyldiméthylindamine.* — Par le mercaptan de l'amidodiéthylaniline et la diméthylaniline. Il forme un chlorure zincique double $2C^{18}H^{23}Az^3S.HCl + ZnCl^2 + 3H^2O$, poudre d'un rouge cuivré.

4° *Sulfure de diméthyléthylindamine.* — Poudre verte.

5° *Chlorure de diéthyldiméthylthionine* $C^{18}H^{22}Az^3SCl$. — Masse cuivrée obtenue à l'aide des composés 1 et 3, comme le bleu de méthylène, s'obtient à l'aide du thiosulfonate de tétraméthylindamine.

6° *Chlorure de diméthyldiéthylthionine.* — Identique sans doute avec le n° 5 et obtenu à l'aide des composés 2 et 4.

7° et 8° *Thiosulfonate et sulfure de tétréthylindamine.* — Ces combinaisons, d'un éclat bronzé, ont été obtenues comme les précédentes et conduisent à la suivante :

9° *Chlorure de tétréthylthionine.* — A été obtenu par M. Caro à l'aide de la réaction de M. Lauth appliquée à la diéthylaniline ; son sel de zinc, en petites aiguilles bronzées, renferme $C^{20}H^{26}Az^{3}SCl)^{2}.ZnCl^{2} + 2H^{2}O$.

10° Le *thiosulfonate de diméthylindamine.* — $C^{14}H^{15}Az^{3}S^{2}O^{3}$ est vert, insoluble dans l'eau et est produit par le mercaptan de l'amidodiméthylaniline et l'aniline.

11° *Diméthylthionine dissymétrique.* — Son iodure $C^{14}H^{14}Az^{3}SI$ cristallise en aiguilles microscopiques. On obtient cette base en oxydant un mélange d'aniline et du mercaptan zincique de l'amidodiméthylaniline et faisant bouillir longtemps le précipité vert produit avec du chlorure ferrique ou du chromate.

12° et 13° *Thiosulfonate et sulfure de diméthyle-toluindamine* $C^{15}H^{17}Az^{3}S^{2}O^{3}$ et $C^{15}H^{17}Az^{3}S$. — Ont été préparés par l'o.-toluidine et le thiosulfonate ou le sulfure d'amidodiméthylaniline ; le premier est une poudre bleuâtre ; le second est soluble avec une couleur bleu-vert qui disparaît par HCl. Par l'ébullition, ces composés donnent :

14° La *diméthyltoluthionine* soluble dans l'eau avec une couleur violette.

15° et 16° *Thiosulfonate de diéthyltoluindamine* $C^{17}H^{21}Az^{3}S^{2}O^{3}$. — Poudre verte, insoluble. Le *sulfure* $C^{17}H^{21}Az^{3}S$ est une poudre verte, soluble avec une couleur bleu-vert foncé.

17° *Diéthyltoluthionine* $C^{17}H^{19}Az^{3}S$. — Son chlorure zincique double est une masse amorphe verte, soluble.

18° *Indamines de la p.-phénylène-diamine,* etc.. — En oxydant le thiosulfonate de p.-phénylènediamine en présence de diméthylamine, on obtient un précipité noirâtre, sans doute de thiosulfonate de diméthylindamine, qui par une ébullition prolongée se transforme en une matière colorante bleu-violet, probablement identique avec le n° 11.

En faisant bouillir le mercaptan zincique de la p.-phénylènediamine avec du chlorhydrate d'aniline et du bichromate on obtient du violet Lauth.

19° On obtient du violet de méthylène en oxydant le mer-

captan de l'amidodiméthylaniline en présence du *phénol* :

$$AzH^2.C^6H^3<^{Az(CH^3)^2}_{SH} + C^6H^5OH - 6H = Az<^{C^6H^3-Az(CH^3)^2}_{C^6H^3-O}>S \quad .$$

ED. W.

Recherches sur la γ-bromoquinoléine; Ad. CLAUS et H. DECKER (*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 301-315). — En dissolvant à froid la γ-bromoquinoléine dans un mélange d'acides nitrique (3 p.) et sulfurique (10 p.), on obtient un mélange de deux dérivés mononitrés dans les positions ana et ortho, tous deux précipitables par l'eau du produit de la réaction. Le meilleur procédé pour les séparer consiste à traiter le mélange par l'iodure de méthyle : le dérivé ana donne un iodométhylate, tandis que le dérivé ortho n'entre pas en combinaison : on n'a donc plus qu'à épuiser la masse par l'éther ou par la benzine pour obtenir ce dernier à l'état de pureté.

L'*o-nitro-γ-bromoquinoléine* $C^9H^5(AzO^2)BrAz$ cristallise en longues aiguilles incolores du système orthorhombique, fusibles à 124°.

Le *chloroplatinate* $[C^9H^5(AzO^2)BrAz.HCl]^2PtCl^4$ est un précipité cristallin d'un jaune pâle.

L'*a-nitro-γ-bromoquinoléine* se présente en aiguilles incolores, sans éclat, fusibles à 136-137°; elle distille en se décomposant à 320-330°. Le chloroplatinate est un précipité cristallin d'un jaune d'or, ayant pour formule $[C^9H^5(AzO^2)BrAz.HCl]^2PtCl^4$. Le chloromercurate est un précipité blanc, fusible à 185°.

L'*iodométhylate* $C^9H^5(AzO^2)BrAz.CH^3I$ cristallise dans l'eau bouillante en grandes lames d'un rouge foncé, fusibles avec décomposition à 205-210°, insolubles dans l'éther et dans la benzine, peu solubles dans l'alcool et dans l'eau froide.

Le *chlorométhylate* forme des aiguilles incolores, qui se décomposent à 204°.

Le *chloroplatinate* $[C^9H^5(AzO^2)BrAz.CH^3Cl]^2PtCl^4$ forme des aiguilles orangées qui se décomposent vers 280°.

L'*iodo-éthylate* est une masse cristalline d'un rouge foncé, appartenant au système orthorhombique, et fusible avec décomposition à 195-213°.

L'*a-nitro-γ-bromo-méthylquinoléine*

$$C^9H^4Br(AzO^2)AzCH^3 + 0,5H^2O$$

s'obtient en précipitant par les alcalis l'iodométhylate précédent ;

c'est une poudre jaune, très altérable, qui se décompose vers 115°. Elle forme avec les alcools des combinaisons cristallisées.

La combinaison éthylique $C^9H^4Br(AzO^2)AzCH^3 + C^2H^6O$ se présente en lamelles clinorhombiques, fusibles avec décomposition à 110°.

La combinaison isopropylique $C^9H^4Br(AzO^2)AzCH^3 + C^3H^8O$ cristallise en lamelles asymétriques, fusibles à 95°.

La combinaison propylique forme de longs prismes clinorhombiques, fusibles à 80-81° ; la combinaison méthylique appartient également au système clinorhombique et fond à 75-80°.

L'*a-amido-γ-bromoquinoléine* $C^9H^5Br(AzH^2)Az + 0,5H^2O$ s'obtient en réduisant la base nitrée par le chlorure stanneux, en présence d'alcool à la température du bain-marie. Elle cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes et brillantes, fusibles à 135°.

Le *dérivé acétylé* $C^9H^5Br(AzH.C^2H^3O)Az$ forme des aiguilles blanches, fusibles à 212°.

En traitant l'amido-bromoquinoléine par l'acide nitreux, on obtient une base diazoïque dont les sels sont bien cristallisés. Le bromure diazoïque, traité par une solution de bromure de cuivre à la température de 80°, fournit une dibromoquinoléine, fusible à 85-86°, identique avec la dibromoquinoléine que l'on obtient en partant de l'ana-bromoquinoléine. Ce dérivé dibromé fournit un chlorhydrate orthorhombique et fusible à 180-185° ; et un chloroplatinate en aiguilles d'un jaune d'or renfermant

$$(C^9H^5Br^2Az.HCl)^2PtCl^4.$$

AD. F.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Sur les acides toluriques isomériques. Transformation du métaxylène dans l'économie ; A. GLEDITSCH et H. MŒLLER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 376 à 380). — On ne connaissait jusqu'à présent qu'un seul acide tolurique (homologue de l'acide hippurique), décrit il y a 32 ans par Kraut et dérivé du seul acide toluique alors connu, c'est-à-dire de l'acide paratoluique. Les auteurs ont préparé les trois acides *o. m.* et *p.* soit par voie de synthèse, soit en les recherchant dans l'urine après ingestion des acides toluiques correspondants.

Pour la synthèse, on a fait agir les chlorures toluiques

$$CH^3.C^6H^4.COCl$$

sur le glycocolle en présence de la soude. L'*acide p.-tolurique* $CH^3C^6H^4(COAzH.CH^2)CO^2H$ cristallise dans l'eau en lamelles, fusibles à 161-162°, comme celui produit dans l'économie. L'*acide o.-tolurique* est plus soluble que l'acide para et fond à 162°,5. L'acide *m. tolurique*, également plus soluble, fond à 139°, qu'il soit préparé par synthèse ou par ingestion dans l'économie. Le même acide (fusible à 138°,5) se produit après ingestion de métaxylène.

Quant à l'acide tolurique liquide signalé autrefois par Schultzen et Naunyn (*Bull.*, t. **10**, p. 61), ce n'est évidemment pas un corps pur et il est à remarquer qu'à cette époque le xylène n'avait pas été séparé de ses isomères. ED. W.

Sur la matière colorante des muscles; L. LEROY (*Zeits. f. ph. Ch.*, t. **18**, p. 309-326). — Il résulte des recherches de l'auteur que les muscles ne renferment pas d'autre matière que l'hémoglobine. Quant à la substance décrite par Mac Munn sous le nom de myohématine, elle se produit peu à peu par altération de l'hémoglobine; elle est d'ailleurs tout à fait identique avec l'hémochromogène. AD. F.

Recherches sur les procédés de dosage des substances albuminoïdes, spécialement au point de vue du lait; J. SEBELIEN (*Zeits. f. physiol. Chem., t.* **13**, p. 135-181). — 1° *Précipitation des albuminoïdes en général.* — Les essais de l'auteur ont porté sur la caséine pure (dissoute dans la moindre quantité possible d'alcali et additionnée d'une trace de chlorure de calcium et de phosphate de soude), sur l'albumine du lait, enfin sur l'albumine d'œuf.

La méthode de Ritthausen (précipitation par le sulfate de cuivre et une quantité d'alcali insuffisante pour donner au liquide une réaction alcaline) donne lieu à une précipitation complète des albuminoïdes; mais on ne peut conclure du poids de précipité à celui des albuminoïdes, l'eau de l'hydrate de cuivre ne pouvant être chassée qu'à une température où la substance organique se détruit; il vaut mieux doser l'azote contenu dans le précipité et le convertir par ce calcul en albumine. Un autre inconvénient de ce procédé est la difficulté que l'on rencontre dans l'addition de l'alcali : le moindre excès d'alcali suffit pour redissoudre une quantité souvent notable de la substance albuminoïde.

Le procédé de Storch (précipitation par l'alcool et le sous-acétate de plomb) présente plusieurs causes d'inexactitude : le

plus léger excès de sel plombique redissout une quantité de précipité qui peut être relativement considérable; en outre, la composition du précipité varie pour une même matière albuminoïde avec les conditions de l'expérience, de telle sorte qu'on ne peut déduire le poids de l'albuminoïde précipité ni du poids du précipité, ni même du poids des cendres du précipité.

L'acide tannique donne lieu à une précipitation des albuminoïdes, si l'on opère avec certaines précautions. Le réactif à employer s'obtient en dissolvant 4 grammes d'acide tannique dans un mélange de 8 centimètres cubes d'acide acétique à 25 0/0 et de 190 centimètres cubes d'alcool à 40-50 0/0.

On doit effectuer la précipitation à froid, dans une liqueur contenant une quantité suffisante de matières minérales, puis laver le précipité à l'eau froide. Le précipité entraine toutes les albumines proprement dites; mais sa composition n'est pas constante : on devra doser l'azote total du précipité et convertir par le calcul cet azote en albumine. Les albuminoses ne sont que très incomplètement précipitées par ce réactif; quant aux peptones, elles sont précipitées par une quantité insuffisante du réactif, mais le précipité se redissout dans un excès.

L'acide phosphotungstique (préparé en dissolvant 1 gramme d'acide cristallisé dans 5 0/0 d'eau additionnée de 20 0/0 d'acide sulfurique) précipite intégralement les albumines proprement dites, ainsi que les albumoses et les peptones.

2° *Le lait renferme-t-il d'autres albuminoïdes que les albumines proprement dites ?* — Si l'on précipite dans le lait les albumines et les albuminoses au moyen du sulfate d'ammoniaque, on ne trouve plus dans la liqueur filtrée aucune peptone que l'on puisse déceler par la réaction du biuret ou par l'emploi de l'acide tannique. Le petit-lait fournit aussi des résultats négatifs avec ces réactifs. La lactoprotéine n'est donc pas une peptone, mais probablement une albuminose. L'existence d'une albumose dans le lait n'a pu être elle-même mise en évidence d'une façon absolument certaine. La quantité d'azote qui reste dans le lait privé d'albumines par l'acide tannique correspond aux matières extractives (urée, lécithine et hypoxanthène) signalées par Schmidt-Mülheim.

Pour effectuer un dosage rapide et total des albuminoïdes, on opérera sur 3 à 5 grammes de lait, 2 grammes de colostrum et 10 grammes de petit-lait; le liquide sera étendu de 2 ou 3 volumes d'eau, puis de quelques gouttes d'une solution saline (phosphate de soude, chlorure de sodium, sulfate de magnésie, etc.) et enfin précipité par un excès de tannin. La totalité du précipité

servira à un dosage d'azote par la méthode Kjedahl : le chiffre d'azote ainsi trouvé, multiplié par le facteur 6,37, donne le poids total des albumines contenues dans le lait (colostrum ou petit lait) employé.

3° *Dosage et séparation de la caséine et de l'albumine du lait.* — L'auteur a constaté dans une série d'expériences effectuées sur des solutions renfermant des quantités connues de caséine et d'albumine du lait que l'on peut séparer complètement ces deux substances l'une de l'autre. On précipite d'abord la caséine par le sulfate de magnésie en poudre ; on lave le précipité avec une solution saturée du même sel ; puis dans le liquide filtré, on précipite l'albumine par la solution d'acide tannique. On n'a plus qu'à doser l'azote contenu dans chacun de ces précipités, par la méthode de Kjedahl, par exemple.

4° *Albuminoïdes du colostrum.* — Il est difficile d'arriver à une séparation exacte des albuminoïdes du colostrum, mais on obtient une assez grande approximation, en opérant comme il suit : On précipite la caséine par l'acide acétique ; on précipite ensuite les globulines par le sulfate de magnésie, puis l'albumine par la solution d'acide tannique : dans chaque précipité on dose l'azote total. On peut, dans une autre prise d'essai, doser directement l'azote total du lait : le résultat de ce dosage donne, par différence avec la somme des trois premiers, l'azote non albuminoïde contenu dans le colostrum. L'incertitude de la méthode provient de ce que la caséine n'est pas entièrement précipitée par l'acide acétique, et de ce que l'on est ainsi conduit à compter comme globuline la caséine qui a échappé à l'action de ce réactif. Les résultats obtenus par l'auteur montrent que la caséine et l'albumine peuvent varier dans des proportions considérables dans le colostrum. AD. F.

Nouvelle méthode pour doser l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique; JOHN SJOQVIST (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 1-12). — La méthode imaginée par l'auteur est basée sur le principe suivant. Si l'on évapore du suc gastrique à siccité en présence de carbonate de baryum, les acides libres qu'il renferme sont transformés en sels barytiques correspondants ; si l'on incinère ensuite le produit de l'évaporation, le chlorure de baryum formé reste inaltéré, tandis que les sels organiques sont transformés en carbonate : en reprenant les cendres par l'eau, on aura donc une solution qui ne renferme comme sel de baryum que le chlorure provenant de l'acide chlor-

hydrique libre du suc gastrique primitif; on n'aura donc qu'à doser la baryte contenue dans ce liquide.

On pourrait objecter à cette méthode : d'une part, que l'incinération du carbonate de baryum, en présence des matières organiques du suc gastrique, pourrait donner naissance à de la baryte, dont une portion se dissoudrait ensuite dans l'eau, d'où résulterait une erreur en plus dans le dosage; d'autre part, que l'acide lactique, l'acide phosphorique, le phosphate de soude du suc gastrique pourraient réagir pendant l'évaporation sur le chlorure de sodium que renferme ce liquide, de façon à augmenter l'acide chlorhydrique libre. L'auteur a vérifié expérimentalement que ces objections ne sont pas fondées.

Voici maintenant le mode opératoire : 10 centimètres cubes de suc gastrique filtré sont évaporés lentement à sec au bain-marie après addition d'un léger excès de carbonate de baryte pur; on calcine le résidu pendant quelques instants; puis on laisse refroidir, on reprend par de l'eau bouillante, on filtre et on lave le résidu à l'eau bouillante, de façon à obtenir en tout environ 50 centimètres cubes de liquide. On ajoute alors à la liqueur un tiers ou un quart de son volume d'alcool, puis 3 ou 4 centimètres cubes d'une solution contenant 10 0/0 d'acide acétique et 10 0/0 d'acétate de sodium, et on précipite enfin la baryte par une solution titrée de dichromate de potassium. On reconnaît la fin de la précipitation en utilisant comme indicateur le papier à la tétraméthylparaphénylène diamine, qui vire au bleu au contact du moindre excès de dichromate. — La solution de dichromate employée est elle-même titrée dans un essai préalable à l'aide d'une solution de chlorure de baryum contenant par litre $12^{gr},2$ $BaCl^2 + 2H^2O$.

Cette méthode est à la fois très précise et très sensible. Elle permet le dosage même dans les cas où le réactif de Güngburg n'indique même pas la présence d'acide chlorhydrique libre; les erreurs commises (sur des produits de digestion gastrique artificielle) ne portent que sur la troisième décimale. AD. F.

Recherches sur l'acide glycuronique (II); **H. THIERFELDER** (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 275-285). — Lorsqu'on traite l'acide glycuronique (1 mol.) par un mélange de chlorure de benzoyle (9 mol.) et de soude (12 mol.) en solution à 10 0/0, on obtient un abondant précipité qui, purifié par quelques lavages à l'éther de pétrole bouillant, puis à l'eau, cristallise dans l'alcool chaud en petites masses sphériques, fusibles à 107° et

répondant à la formule $C^6H^8O^7(C^7H^5O)^2$. Ce corps réduit la liqueur de Fehling.

Le glycuronate de potassium, chauffé au bain-marie avec une solution d'aniline dans l'alcool à 85-90 0/0, fournit un dérivé qui cristallise dans l'alcool chaud en lamelles ou en aiguilles blanches et brillantes répondant à la formule $C^6H^5Az{=}C^6H^9O^6K$. Ce corps réduit à chaud les solutions alcalines de cuivre et présente le pouvoir rotatoire gauche.

Le m.-p.-diamidotoluène réagit à la température du bain-marie sur une solution aqueuse de glycuronate de potassium, en donnant au dérivé cristallin ayant pour composition $C^7H^6(Az{=}C^6H^9O^6K)^2$. Ce composé est lévogyre; il réduit la liqueur de Fehling et se colore en rouge par le chlorure ferrique.

Chauffé à 120° avec de la potasse à 25 0/0, l'acide glycuronique donne de l'acide oxalique, de la pyrocatéchine et de l'acide protocatéchique, mais pas d'acide lactique.

Abandonné à la fermentation par le ferment vaseux, il se détruit entièrement avec formation de méthane, d'hydrogène, d'acide carbonique et d'une petite quantité d'un produit sirupeux, soluble dans l'éther, dont on n'a pu déterminer la nature. AD. F.

Sur l'acide quinéthonique; V. LEHMANN (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 181). — L'acide quinéthonique est un dérivé de l'acide glycuronique, que l'on trouve dans les urines après ingestion de phénéthol. Pour l'isoler, on concentre l'urine, on l'acidule fortement par l'acide sulfurique, et on l'épuise par l'acétate d'éthyle; cet éther est ensuite traité par un excès de carbonate de baryum et distillé; le résidu de cette opération, repris par l'eau bouillante, lui cède un composé qui cristallise lentement par concentration, et qui est une combinaison de quinéthonate de baryum et des sels barytiques des acides phénolsulfuriques de l'urine. Cette combinaison est redissoute dans l'eau chaude, et la solution additionnée de sulfate de potassium jusqu'à élimination complète de la baryte : on n'a plus qu'à filtrer, évaporer à sec et reprendre par l'alcool bouillant. Ce liquide laisse déposer par refroidissement le quinéthonate de potassium, et il reste en solution les sels de potassium des acides phénolsulfuriques (phénolsulfurique, indoxylsulfurique et phénétholsulfurique).

Le quinéthonate de potassium $C^{14}H^{17}O^8K + H^2O$ se présente en cristaux brillants, du système clinorhombique; le sel d'argent a pour composition $C^{14}H^{17}O^8Ag + H^2O$.

L'acide libre forme des cristaux fusibles à 146°, il répond à la formule $C^{14}H^{18}O^{8}$.

Chauffé avec de l'acide sulfurique dilué, il donne du p.-oxyphénéthol $C^6H^4(OC^2H^5)(OH)$ fusible à 62°-63°. L'acide iodhydrique le dédouble avec formation d'hydroquinone.

D'après les faits précédents, l'auteur attribue à l'acide quinéthonique la formule $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5_{(1)}\\C^6H^9O^7_{(4)}\end{matrix}\right.$. AD. F.

Formation d'acides gras volatils dans la fermentation ammoniacale de l'urine; E. SALKOWSKI (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 264-275). — En dosant les acides gras volatils (après avoir fortement acidulé par l'acide sulfurique) dans des urines normales fraîches et dans les mêmes urines préalablement abandonnées à la fermentation ammoniacale pendant deux à six jours, l'auteur a trouvé, comme moyenne de 8 essais, que : l'urine fraîche donnant une quantité d'acides équivalente à $0^{gr},15$ d'acide acétique pour 1500 centimètres cubes, l'urine fermentée donne une quantité d'acides équivalente à $0^{gr},915$. Dans une fermentation qui avait duré cinq semaines, le chiffre d'acides s'est élevé à $2^{gr},408$.

Ces acides paraissent constitués par un mélange d'acides acétique, propionique, butyrique avec un tiers d'acide benzoïque. Ils prendraient naissance aux dépens des hydrates de carbone contenus dans l'urine normale.

L'auteur ajoute que l'urine fermentée renferme autant de créatinine et d'acide urique (à l'état d'urate d'ammoniaque) que l'urine fraîche; quant au phénol et au crésol, ils paraissent augmenter pendant la fermentation. Enfin, l'urine fermentée réduit énergiquement les solutions alcalines de cuivre et d'argent. AD. F.

Remarques sur les nucléines préparées artificiellement au moyen de matières albuminoïdes; J. POHL (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 292-298). — On sait que, d'après Liebermann (Voir *Bull.*, t. **50**, p. 347), le précipité produit par l'acide métaphosphorique dans une solution d'albumine d'œuf présente toutes les propriétés des nucléines.

L'auteur a constaté qu'il en est de même pour les produits que fournit l'action de l'acide métaphosphorique sur les solutions d'albumine du sérum et de propeptone de fibrine.

Il ajoute, en terminant, que l'acide métaphosphorique donne

avec la guanidine un composé cristallin peu soluble, ayant pour formule $CH^5Az^3.PHO^3$, et qu'il fournit également des sels peu solubles avec certains alcaloïdes végétaux tels que la strychnine et la quinine. AD. F.

Produits d'oxydation de la gélatine au moyen du permanganate de potassium; relations entre la gélatine et l'albumine; R. MALY (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 26-39). — L'auteur a oxydé la gélatine par le permanganate de potassium, à la température ordinaire, en opérant exactement comme dans la préparation de l'acide peroxyprotéique au moyen de l'albumine. (Voir *Bull.*, t. **50**, p. 438.) L'oxydation dure environ quinze jours et nécessite en permanganate deux fois le poids de la gélatine.

On isole les produits en neutralisant le liquide filtré, et en précipitant successivement par l'acétate de plomb, puis par l'acétate de mercure. On obtient ainsi deux acides qui présentent tous deux la réaction du biuret, sans donner rien par le réactif de Milthon, et qui ne produisent pas de coloration noire par ébullition avec la potasse et les sels de plomb.

L'acide régénéré du sel plombique, traité par la baryte, se décompose en deux temps : à 100°, il donne de l'ammoniaque et de l'acide oxalique (30 0/0 de son poids) avec des traces d'acides carbonique et phosphorique, et un produit qui ne donne plus la réaction du biuret, et qui, chauffé à 190° avec de la baryte, se décompose en pyrrol, ammoniaque, leucine, acides acétique, propionique, benzoïque et glutamique.

L'acide provenant du sel de mercure donne par la baryte les mêmes produits de décomposition; il ne fournit cependant que des traces d'acide glutamique, et pas d'acide benzoïque; par contre, il fournit, outre la leucine, de l'acide amidovalérianique.

Si l'on opère l'oxydation de la gélatine par le permanganate à chaud, il faut employer 6 parties de permanganate pour 1 partie de gélatine : les produits formés sont surtout des acides gras parmi lesquels prédomine l'acide caproïque, ainsi que les acides benzoïque et succinique.

Si l'on jette un coup d'œil d'ensemble sur les travaux exécutés jusqu'à ce jour sur les albuminoïdes et sur la gélatine, on est frappé de ce fait que ces substances ont toujours fourni qualitativement les mêmes produits de décomposition par les mêmes réactifs, à l'exception toutefois de la tyrosine et de l'indol, qui n'ont

été obtenus qu'avec l'albumine, et jamais avec la gélatine. Il semble, au premier abord, qu'on doit conclure de là que la gélatine ne diffère essentiellement de l'albumine que par l'absence du noyau aromatique; cette conclusion serait toutefois erronée, car l'acide benzoïque a été trouvé par Schlieper et par Guckelberger dans les produits d'oxydation de la gélatine, et par l'auteur du présent mémoire dans les produits de dédoublement par la baryte des acides résultant de l'oxydation de la gélatine.

On devra remarquer, d'autre part, que tandis que l'albumine donne de la tyrosine et de l'indol, l'acide oxyprotéine-sulfonique, son premier produit d'oxydation (*Bull.*, t. **45**, p. 367) n'est plus susceptible d'en fournir par l'action de la baryte. On voit donc par ce point de vue que la gélatine se comporte comme les premiers termes de l'oxydation de l'albumine.

L'auteur admet comme conclusion qu'il n'y a aucune différence essentielle entre les divers produits de dédoublement que fournissent la gélatine, d'une part, et les albuminoïdes proprement dites, d'autre part. AD. F.

Action antiseptique des acides biliaires; P. LIMBOURG (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 196). — L'auteur s'est proposé de rechercher si les acides biliaires exercent une action sur le dédoublement que subissent les aliments dans le tube digestif. A cet effet, il a abandonné à une température voisine de 37°, et à l'abri de l'air, des solutions de peptone additionnées d'extrait aqueux de pancréas et d'un peu de matières fécales de chien. Il additionnait ces fermentations de cholalate de sodium, et dosait dès le début, puis de vingt-quatre en vingt-quatre heures l'azote total, l'azote ammoniacal, enfin, l'azote non précipitable par l'acide phosphotungstique. Ce réactif précipite, en effet, les peptones et les propeptones, mais il est sans action sur les acides amidés qui proviennent du dédoublement de ces substances.

Il paraît résulter du travail de l'auteur qu'à des doses variant entre 0,25 et 1 0/0, l'acide cholalique exerce réellement une action antiseptique sur les fermentations du tube digestif, et qu'il ralentit le dédoublement des aliments azotés en acides amidés. AD. F.

Produits de transformation de l'acétanilide dans le corps humain; K. A. H. MÖRNER (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 12-26). — Il résulte d'un travail de MM. Jaffé et Hilbert (*Bull.*, t. **50**, p. 4345), que l'acétanilide introduite dans l'organisme

avec les aliments s'élimine chez le chien à l'état de dérivé glycuronique du carbonyl-o.-amidophénol. L'auteur du présent mémoire a constaté que, chez l'homme, l'acétanilide passe dans l'urine, au moins en partie, à l'état d'*acide p.-acétylamidophénolsulfurique.*

Pour isoler cette substance, il convient d'opérer de la manière suivante : l'urine est concentrée à consistance sirupeuse et le résidu est repris par de l'alcool à 90 0/0. La solution alcoolique est additionnée de son demi-volume d'éther, puis d'une solution d'acide éthyloxalique, tant qu'il se fait un précipité. (La solution d'acide éthyloxalique est elle-même préparée en chauffant pendant longtemps de l'acide oxalique avec de l'alcool à 97 0/0.) La liqueur filtrée est neutralisée par du carbonate de potassium, puis évaporée à sec au bain-marie : on lave le résidu avec de l'alcool à 99,5 0/0 tiède, et on le traite enfin par l'alcool à 96 0/0 bouillant : ce dernier laisse déposer par refroidissement une combinaison d'éthyloxalate de potassium et de p.-acétylamidophénolsulfate de potassium ayant pour composition

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}AzH.C^2H^3O\\O.SO^3K\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CO.OC^2H^5\\|\\CO.OK\end{matrix}.$$

Cette combinaison se présente en lamelles blanches, anhydres, très solubles dans l'eau. Pour la dédoubler, il suffit de le dissoudre dans l'eau, et de précipiter l'acide oxalique par un lait de chaux : on n'a plus qu'à éliminer l'excès de chaux par l'acide oxalique et à reprendre par l'alcool à 95 0/0 bouillant pour obtenir enfin à l'état de pureté le p.-acétylamidophénolsulfate de potassium en petites lamelles presque incolores.

L'auteur a constaté directement la formation de l'acide acétique et du p.-amido phénol dans le dédoublement de ce sel par les acides minéraux à l'ébullition.

Il faut enfin remarquer que, malgré la formation de l'acide p.-acétylamidophénolsulfurique, la quantité absolue des acides phénolsulfuriques de l'urine ne paraît pas augmenter notablement par l'ingestion d'acétanilide. AD. F.

Sur quelques graisses végétales; H. JACOBSON (*Zeit. f. phys. Ch.*, t. **13**, p. 32-66). — La *fève de marais* cède à l'éther 1,17 0/0 de son poids de matières grasses, parmi lesquelles l'auteur a pu caractériser : une lécithine, l'acide oléique, l'acide palmitique, un acide gras $C^{24}H^{48}O^2$, fusible à 72°,5 (ces divers

acides à l'état de glycérides), enfin une cholestérine $C^{26}H^{44}O + H^2O$, fusible à 131°,5-132°,5; ce dernier composé donne les mêmes réactions par la cholestérine biliaire avec l'acide azotique et l'ammoniaque, la solution chlorhydrique de chlorure ferrique, enfin le chloroforme et l'acide sulfurique; son éther benzoïque fond à 145-145°,5; son éther acétique à 125-126°. La graisse de fève de marais contient également une trace d'acides gras volatils.

La *vesce* abandonne à l'éther 3 0/0 de son poids d'une graisse renfermant des traces d'acides gras volatils, de l'acide oléique, une lécithine et une cholestérine identique avec la cholestérine de fève de marais.

Le *pois* fournit 1,79 0/0 de matières grasses, parmi lesquelles on a pu caractériser une lécithine, une cholestérine identique avec les précédentes, un alcool fusible à 80,5-81°,5, qui paraît être l'alcool cérylique, enfin les acides arachique, palmitique et oléique, avec des traces d'acides gras volatils.

La graisse de *lupin* forme 5 0/0 du poids de la graine; elle contient de la lécithine, la même cholestérine que les plantes précédentes, des traces d'acides gras volatils, de l'alcool cérylique, les acides oléique, arachique et palmitique, peut-être, enfin, un peu d'acide stéarique.

L'auteur donne, en terminant son mémoire, un tableau comparatif des propriétés et des réactions des différentes cholestérines végétales actuellement connues. AD. F.

Sur la formation des acides azoteux et azotique dans la salive par l'eau oxygénée et l'ammoniaque; C. WURSTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1901). — L'auteur fait voir que la salive ne renferme pas d'acide azoteux tout formé; ses propriétés oxydantes sont dues à la présence d'eau oxygénée. Cette dernière, en réagissant à son tour sur l'ammoniaque contenue dans la salive, peut engendrer secondairement des produits nitreux. Ce n'est qu'exceptionnellement que ceux-ci préexistent dans la salive. La formation secondaire d'acide azoteux dans la salive est activée par certains sels, comme le sel marin ou l'acétate d'ammonium.

L'auteur décrit ensuite un petit appareil pour le dosage de l'ammoniaque dans la salive, l'urine, etc. (avec exclusion de l'azote de l'urée, etc.). La matière est chauffée avec de l'eau de baryte dans un petit ballon, dont le fond seul plonge dans un bain-marie; un tube abducteur fait communiquer ce ballon avec un second ballon

vide, qui plonge lui aussi dans le bain-marie, et ce dernier est en relation avec une sorte de tube de Will renfermant de l'acide sulfurique titré. La distillation se fait dans le vide; aussi l'appareil est-il parfaitement étanche.

Par ce procédé l'auteur trouve que la salive humaine renferme une quantité d'ammoniaque très sensiblement constante, 0gr,13 par litre, tandis que le pouvoir oxydant est très variable.

Il présente ensuite diverses observations sur les variations de la salive, suivant qu'elle s'écoule naturellement ou sous une influence excitante, comme celle d'un morceau de sel marin introduit dans la bouche. Nous croyons devoir renvoyer au mémoire original pour toutes ces considérations. Mentionnons seulement que l'auteur répond à cette objection que l'eau oxygénée ne saurait coexister dans les cellules vivantes avec les matières albuminoïdes ou autres qui s'y trouvent. En réalité, l'eau oxygénée est excessivement stable lorsqu'elle est très étendue: elle résiste même, dans ce cas, à l'action du bioxyde de manganèse, de la mousse de platine ou de l'oxyde d'argent. L. B.

Sur la dissolution et la précipitation des albuminoïdes par les sels; P. LIMBOURG (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **13**, p. 450 à 464). — On sait que la fibrine est soluble dans certains sels alcalino-terreux. Parmi les substances capables de dissoudre la fibrine, les plus actives sont: le nitrate, le chlorate, l'iodure, le bromure de potassium, le nitrate d'ammoniaque, l'iodure de sodium, l'urée; viennent ensuite le sucre de canne et le sucre de lait. Les chlorures de sodium et d'ammonium, les sulfates de sodium et de potassium sont presque sans action dissolvante, même en solution concentrée ; enfin les sulfates d'ammonium et de magnésium sont sans action. Les substances énumérées plus haut exercent leur action dissolvante sur la fibrine, entre des limites de concentration assez étendues.

L'urée exerce sur la fibrine une action toute particulière: les solutions obtenues sont dialysables et ne se coagulent pas par la chaleur.

La dissolution de fibrine dans le nitrate de potassium renferme de la paraglobuline, précipitable par le sel marin en poudre, une albuminoïde précipitable par le ferrocyanure de potassium en solution acétique, enfin une peptone précipitable par l'acide phosphotungstique.

Le nitrate de potassium dissout également la caséine ; la so-

tion ainsi obtenue renferme entre autres substances, une peptone.

L'auteur indique en terminant toute une série d'expériences qui viennent confirmer ce fait déjà connu, que la température de coagulation de chaque matière albuminoïde varie notablement avec la proportion de sels que renferme la solution. AD. F.

Recherches sur l'adénine; G. THOISS (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **18**, p. 395 à 399). — La combinaison argentique de l'adénine, chauffée à 100° avec de l'iodure de méthyle, fournit un dérivé cristallisable qui n'a pu être obtenu à l'état de pureté.

Lorsqu'on chauffe dans un appareil à reflux un mélange d'adénine sèche et de chlorure de benzyle, on obtient une *benzyladénine* $C^5H^4Az^5.C^7H^7$; ce dérivé se présente en cristaux microscopiques, fusibles à 259°, solubles à chaud dans l'eau et dans l'alcool.

La benzyladénine forme avec les acides des sels bien cristallisés. Le *picrate* $C^{12}H^{11}Az^5.C^6H^3O(AzO^2)^3$ cristallise en aiguilles jaunes et soyeuses, insolubles dans l'éther.

Le *chlorhydrate* est en aiguilles à éclat vitreux.

Traitée en solution sulfurique par le nitrite de potassium, la benzyladénine se convertit en *benzylhypoxanthine* $C^5H^3Az^4O.C^7H^7$. Ce dernier composé se présente en fines lamelles, fusibles à 280°, insolubles dans l'éther et dans le chloroforme, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool dilué et l'éther acétique. AD. F.

Sur les matières colorantes noires de la choroïde et sur les pigments analogues; E. HIRSCHFELD (*Zeit. f. physiol. Chem.*, t. **18**, p. 407 à 432). — L'auteur a opéré sur 140 yeux de veau. Les choroïdes ont été disséquées, puis lavées à grande eau pour éliminer le sang; on les a traitées ensuite par l'alcool à 96 0/0, par l'éther, par l'acide chlorhydrique à 5 0/0 à froid, enfin par l'eau.

Le résidu de ces divers lavages, soumis à l'action de la potasse à 2 0/0, se dissout lentement à froid, rapidement au bain-marie avec dégagement d'ammoniaque : la solution alcaline, filtrée, fournit par neutralisation, au moyen de l'acide chlorhydrique, des flocons noirs dont on achève la purification par des lavages à eau, à l'alcool et à l'éther.

On obtient enfin une poudre noire, brillante comme du charbon,

infusible, insoluble dans l'eau, l'acide acétique, l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine, l'éther de pétrole; soluble en noir dans les alcalis, soluble en rouge foncé dans les acides sulfurique et nitrique concentrés. Les solutions alcalines ne présentent pas de spectre d'absorption. La quantité obtenue avec les 140 yeux de veau a été de 38,9. La substance est azotée; elle ne contient ni soufre ni fer; brûlée sur la lame de platine, elle laisse un résidu de silice.

Lorsqu'on traite par le chlore une solution alcaline de cette matière colorante, elle se décolore; la solution additionnée d'acide chlorhydrique, après décoloration, fournit un précipité floconneux blanc, qui, chauffé au bain-marie en présence de son eau-mère, reprend peu après une coloration brunâtre.

L'eau oxygénée ne décolore pas la matière colorante choroïdienne; elle la précipite simplement de sa solution alcaline, à la manière des acides.

L'amalgame de sodium la décolore lentement au bain-marie.

Fondue avec de la potasse à 150-250°, elle fournit de l'ammoniaque avec des traces d'amines, de l'acide oxalique, une petite quantité d'acides gras volatils, et une nouvelle matière colorante noire, soluble dans les alcalis, insoluble dans les acides et dans l'alcool, exempte de cendres, et renfermant : C, 65, 82; H, 4, 13; O, 30,05 0/0. Il ne se forme dans cette fusion ni pyrocatéchine ni acide protocatéchique. AD. F.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 20.2.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 FÉVRIER 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

Sont nommés membres de la Société :

MM. ÉTAIX, BERLIOZ, SOISBAULT, AMAT, PÉCHAR, VÈZES, PERPÉROT, SCHLUMBERGER, BUISINE.

Sont proposés pour devenir membres :

M. CRISMER (Léon), pharmacien à Liège, présenté par MM. SPRING et GALL.

M. MERCIER (G.), pharmacien, 3, place de l'Odéon, présenté par MM. RIGAUT et DIRWELL.

M. AUBIN, en son nom et à celui de M. Quénot, indique une méthode permettant de doser dans les engrais l'azote sous ses trois états d'azote organique, d'azote nitrique et d'azote ammoniacal. M. Aubin traite l'engrais à analyser par une solution de tannin à 2 0/0 qui insolubilise la matière albuminoïde, dont on peut ensuite doser l'azote par le procédé Kjedahl. La partie soluble, débarrassée du précipité tannique, contient les sels ammoniacaux et les nitrates, que l'on dose par les méthodes ordinaires.

M. C. CHABRIÉ, après avoir rappelé les expériences de M. H. Moissan relatives à la production d'un gaz obtenu par l'action du fluor sur le carbone chauffé, présente à la Société une méthode générale de synthèse des fluorures de carbone, au moyen du fluorure d'argent et des chlorures de carbone chauffés ensemble, en tube scellé.

Après avoir constaté que les chlorures de carbone sont transformés en fluorures par ce procédé, l'auteur donne l'analyse du produit obtenu avec CCl^4, c'est le tétrafluorure CFl^4, gaz incolore, fumant à l'air, inattaquable à froid par l'eau, soluble dans la benzine et n'attaquant pas ce carbure à 200°. Il se dissout également dans la potasse alcoolique qui le décompose en fluorure et carbonate.

Dans un autre travail, M. C. Chabrié a fait réagir le tétrachlo-

rure de carbone sur le phénate de soude; il a obtenu une très petite quantité d'un corps dont toutes les propriétés physiques sont celles de l'aurine; de plus, la solution alcaline de ce corps traitée par la poudre de zinc se décolore pour donner le leuco-dérivé.

Enfin, M. Chabrié a étudié avec M. Lapicque l'action physiologique de l'acide sélénieux. C'est un poison violent. Il paraît avoir surtout une action irritante.

M. Moissan a annoncé l'existence de fluorures de carbone, dans une conférence faite à la Société de physique; il rappelle qu'il les a obtenus par l'action du fluor sur les diverses variétés de carbone, et annonce qu'il les prépare également par l'action des vapeurs de chlorure de carbone sur le fluorure d'argent chauffé. Il indique que l'action du fluor sur les diverses variétés de carbone est très différente et permet de les reconnaître.

M. Le Chatelier s'est proposé, en étudiant la conductibilité électrique du fer et des aciers, de préciser les conditions dans lesquelles se produit la transformation moléculaire du fer découverte par M. Osmond. Les chiffres suivants donnent la résistance en ohms de fils de 1 mètre de longueur et 1 millimètre de diamètre. (Expériences faites dans l'hydrogène.)

	Températures.			
	15°.	500°.	830°.	1100°.
Fer soudé d'Audincourt...........	0,14	0,64	1,32	1,41
Acier demi-basique du Tronçais...	0,19	0,71	1,36	1,47
Acier mi-dur de Firminy.........	0,16	0,67	1,30	1,33
Acier à 3 0/0 de silicium..........	0,51	0,96	1,43	1,57
Acier à 13 0/0 de manganèse......	1,06	1,64	1,90	1,98
Acier à 25 0/0 de nickel	0,99	1,36	1,50	1,56

Les quatre premiers métaux présentent une variation brusque dans l'accroissement de la conductibilité à une température qui a oscillé de 820 à 840°, variations qui ne dépassent pas les erreurs possibles sur les mesures de température. La transformation moléculaire signalée par M. Osmond pour le fer doux se produit donc aussi dans les aciers proprement dits et à la même température, pourvu que les variations de températures soient assez lentes.

Les deux derniers aciers, qui sont en réalité de véritables alliages, ne présentent plus cette transformation. Il faut donc admettre, ou bien que ces alliages ne renferment plus de fer libre et constituent une véritable combinaison ayant des propriétés distinctes de celles des composants, ou bien que le fer persiste jusqu'à la température ordinaire sous la variété normalement stable au-dessus de 830°.

La transformation du carbone s'est manifestée, à 700° acier mi-dur et 720° acier dur, par une variation brusque de l'accroissement de conductibilité; mais à cette température le point anguleux est tourné vers la convexité de la courbe; il est donc moins visible que celui de la transformation du fer.

M. Gorgeu communique à la Société le résultat de ses analyses de psilomélanes et de wads, analyses d'où il résulterait que ces minerais peuvent être considérés comme des manganites complexes hydratés. La composition des échantillons cristallisés peut être exprimée par l'une des formules $3MnO^2,RO,1$ ou $3H^2O,RO$, comprenant toujours du protoxyde de manganèse, de la baryte, de la chaux, de la magnésie et des alcalis en proportion variable.

SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1890.

Présidence de M. Gautier.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Crismer et Mercier.

Est présenté pour devenir membre résident :

M. Tendron, interne en pharmacie à l'Hôtel-Dieu, présenté par MM. Bouchardat et Lafont.

M. Salet a reconnu que la coloration bleue obtenue en projetant du sel marin dans un foyer incandescent de coke ou de houille était due à de petites quantités de cuivre contenues dans le combustible. Il a démontré la présence de ce métal dans les cendres en le précipitant sur une aiguille d'acier qu'il plaçait ensuite dans la flamme extérieure d'un bec Bunsen, en présence d'un peu d'acide chlorhydrique.

M. Moissan présente au nom de M. Meslans les premiers résultats de ses recherches sur le fluoroforme. A la suite de ses études sur les fluorures de propyle et d'isopropyle, M. Meslans a appliqué la même méthode de préparation en faisant agir le fluorure d'argent sur l'iodoforme. On obtient dans ces conditions différents composés, les uns liquides, les autres gazeux, dont le terme ultime est le fluoroforme. Ce dernier corps est gazeux. On a caractérisé le carbone et le fluor dans ce composé; traité par la potasse aqueuse ou par la potasse alcoolique, il a donné un formiate et un fluorure. Porté au rouge dans un tube de verre, il fournit du fluorure de silicium et du charbon. Le gaz est soluble dans le chloroforme et dans l'alcool, et n'est absorbé par l'eau qu'en très petite quantité.

En remplaçant l'iodoforme par le bromoforme et le chloroforme dans la préparation, on obtient le même produit final.

M. MOISSAN présente un autre travail de MM. GUENEZ et MESLANS. Le fluorure d'argent chauffé avec du chloral anhydre fournit un gaz très peu soluble dans l'eau, décomposable par la potasse aqueuse et par la potasse alcoolique en donnant de l'acide formique et un fluorure. La densité de ce gaz est voisine de la densité théorique du fluoral anhydre.

M. C. CHABRIÉ a obtenu, en chauffant en tube scellé le fluorure d'argent avec le chloroforme, un gaz qui donne du formiate de potassium avec la potasse, et qui se dissout très lentement à froid dans la potasse alcoolique. Il a pris sa densité, qui est 2,414 ; la densité théorique du fluoroforme est 2,43. M. Chabrié a donc obtenu et caractérisé ce corps.

M. A. COMBES présente une note de M. IVAN OSSIPOFF sur la préparation de l'α-β-diacétopropionate d'éthyle ; il a déterminé la chaleur de combustion de cet éther au moyen de la bombe calorimétrique.

Il présente également une note de MM. DELACRE sur l'action des acétones sur les composés organozinciques. En faisant réagir le zinc éthyle sur la benzophénone, il a obtenu du benzhydrol ; avec le zinc méthyle, de la benzopinacone.

M. BIGOT, en faisant réagir le sodium sur la monochlorhydrine de la glycérine, a obtenu du glycide. Il a fait agir sur ce composé le chlorure d'acétyle qui s'y combine en donnant deux chloro-acétines isomères dont l'une bout à 215° et l'autre à 230°.

Il a constaté que le sodium n'attaque pas même à 180° la chlordiacétine de la glycérine. Il transforme la dichloracétine en acétate d'allyle par élimination de deux atomes de chlore.

Il réagit également sur la chloracétine $CH^2OH\text{-}CHCl\text{-}CH^2\text{-}CO^2CH^3$ en enlevant HCl ; il se produit de l'acétate de glycide. Ces deux dernières réactions se font en présence d'éther absolu.

MM. BÉHAL et AUGER ont constaté que la diéthylbenzine obtenue par eux en faisant réagir le chlorure d'éthylmalonyle sur l'éthylbenzine en présence de chlorure d'aluminium était formée presque uniquement de dérivé méta. Elle ne contenait qu'un peu de dérivé para. Cette identification a été faite en faisant l'acide m.-phtalique et son éther méthylique.

M. LEBEL communique les premiers résultats de la vérification qu'il a entreprise d'un travail de M. Ladenburg sur les différences

qui existent entre les sels de triéthylbenzyle-ammonium et ceux de benzyletriéthylammonium. La dissociation de l'iodure du premier en solution concentrée a été reconnue exacte, tandis que l'iodure correspondant au second ne fournit pas de réaction comparable. Quant aux chloroplatinates, ils semblent différents, contrairement à ce qu'avait annoncé M. Ladenburg. Mais ces observations, faites au microscope, ne peuvent être données que sous réserves jusqu'au moment où elles auront été contrôlées par la balance et le goniomètre, ce que l'auteur espère pouvoir faire prochainement.

M. Hanriot donne communication d'une note de M. Ramsay sur les densités de vapeur des chlorures de sélénium, motivée par les travaux récents de M. Chabrié. M. Ramsay a publié avec M. Evans, il y a six ans, dans les *Transactions of the Chem. Society* (t. **45**, p. 63), une étude où ils ont déterminé les densités de vapeur du tétrachlorure $SeCl^4$ à des températures comprises entre 180 et 350°. Jusqu'à 200° la densité de vapeur est normale, et la dissociation n'est pas encore complète à 350°. Les auteurs ne croient pas à la stabilité du chlorure de Se^2Cl^2 dont le point d'ébullition n'est pas constant ; sa densité paraît être normale, mais à cause de la dissociation en chlore et sélénium

$$Se^2Cl^2 = Se^2 + Cl^2,$$

dans laquelle le volume occupé par la vapeur reste le même.

M. C. Chabrié fait remarquer que les conclusions de son travail sont absolument différentes de celles de MM. Evans et Ramsay, et donne de nouvelles preuves des opinions qu'il a émises.

En effet, en distillant à 300° au bain d'huile le chlorure de sélénium $SeCl^4$ préparé comme il a été indiqué (*Bull. soc. chim.*, n° du 20 décembre 1889), *on n'obtient pas trace de sélénium*, ce qui prouve qu'en se dissociant $SeCl^4$ doit naissance à un sous-chlorure et à du chlore.

De plus, en distillant rapidement, vers 300°, une assez grande quantité de chlorure Se^3Cl^2, on recueille la plus grande partie de ce chlorure inaltéré dans l'allonge refroidie, ce qui n'arriverait pas s'il se dissociait en sélénium et chlore, puisque le sélénium bout à 665° d'après M. Troost. L'expérience prouve que les nombres trouvés pour la densité prise à 360° concordent suffisamment avec l'hypothèse qui suppose Se^2Cl^2 non dissocié ; ces nombres ne seraient justes que dans une seule autre hypothèse : celle d'une dissociation tout à fait complète, ce qui n'est pas.

M. C. Chabrié conclut que lorsqu'on chauffe rapidement une

petite quantité de Se^2Cl^2 il ne subit pas de dissociation appréciable et ne partage pas l'opinion de MM. Evans et Ramsay d'une séparation complète des deux chlorures de sélénium en leurs éléments constituants, vers 360°.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 21. — Sur l'action physiologique de l'acide sélénieux; par MM. C. CHABRIÉ et L. LAPICQUE.

L'étude des analogies et des dissemblances des composés du soufre et du sélénium a été poursuivie par l'un de nous (1) dans un travail sur les produits aromatiques séléniés; et il nous a semblé que, pour compléter l'étude du parallélisme des propriétés chimiques des dérivés du soufre et du sélénium, il serait intéressant de comparer leur action physiologique. Il était naturel de continuer l'étude des réactions des composés minéraux du sélénium sur les corps aromatiques par celle de ces composés sur les organismes. On peut, en effet, supposer que la toxicité d'un produit soit due en grande partie aux altérations auxquelles il peut donner lieu dans les matières albuminoïdes qui constituent essentiellement la substance de l'être vivant.

Nous avons commencé par l'étude de l'action physiologique de l'acide sélénieux. Nous avons partagé notre travail en deux parties, selon que nos expériences portaient sur les fermentations ou sur les animaux supérieurs.

I. — L'un de nous a montré (2) que l'acide sélénieux est réduit par une solution de glucose contenant de la levure de bière, alors que la solution privée de cette levure ne le réduisait pas.

Pour étudier cette action sur les fermentations, nous avons pris une série de 7 flacons, renfermant chacun 100 centimètres cubes de bouillon de bœuf. Les échantillons n°s 1, 2, 3, 4 et 5 ont reçu des quantités d'acide sélénieux (pesé à l'état d'anhydride), respectivement égales à 0^{gr},01 ; 0^{gr},02 ; 0^{gr},05 ; 0^{gr},10 et 0^{gr},20 ; les n°s 6 et 7 étaient réservés comme témoins.

Après être restés quatre jours à la température du laboratoire

(1) *Comptes rendus*, séances des 29 juillet et 7 octobre 1889; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1888 et 1889.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. **50**, p. 133.

(environ 25°), les deux témoins étaient en pleine putréfaction; les échantillons de 1 à 4 étaient troubles et offraient une coloration rouge régulièrement décroissante; le n° 4 n'était même pas teinté dans toute sa masse; on distinguait nettement dans le liquide des colonies qui seules étaient rouges. Enfin le n° 5 ne présentait que quelques petites colonies non teintées.

Cette expérience montre : 1° qu'il faut une dose d'acide sélénieux un peu supérieure à 2 millièmes pour empêcher la fermentation du bouillon sous l'action des microbes vulgaires de l'air ; 2° qu'avec des doses moindres cette fermentation s'établit et qu'alors l'acide sélénieux est réduit. Cette réduction se fait au contact même des micro-organismes.

II. — Les sulfites injectés dans le sang d'un animal se transforment en sulfates qui ne possèdent aucune action toxique. Les sélénites ne s'oxydent pas dans ces conditions, et l'on voit qu'en réalité les sels introduits dans l'organisme ne sont plus les mêmes. Mais, comme précisément l'acide sélénieux se différencie chimiquement de l'acide sulfureux parce qu'il n'a pas, comme lui, la propriété réductrice, les conséquences physiologiques de ce fait étaient intéressantes à connaître.

Sur les animaux supérieurs, nous avons trouvé que l'acide sélénieux possède un pouvoir toxique considérable.

Nos expériences ont été faites avec une solution aqueuse d'acide sélénieux exactement neutralisé par la soude. Les chiens meurent quand ils ont reçu 3 milligrammes pour 1 kilogramme de poids corporel.

Les lésions observées à l'autopsie consistent dans une congestion intense de tous les viscères; les poumons, violacés, surnagent à peine si on les met dans l'eau; l'intestin est couvert de taches ecchymotiques. Pendant l'intoxication, on observe des vomissements et des défécations.

La pression sanguine (étudiée au moyen du manomètre enregistreur de M. François Franck) présente une baisse régulière et continue qui est vraisemblablement en rapport avec la congestion viscérale. La respiration, enregistrée par un pneumographe, affecte le type de Cheyne-Stokes.

Le cœur s'arrête en systole ou en trémulation.

Le phénomène le plus remarquable consiste dans une sécrétion bronchique très abondante. Un de nos animaux, pesant 10^{kg}, 590, a rendu, en vingt-cinq minutes, par sa canule trachéale, 180 grammes d'un liquide limpide, légèrement teinté de rose, qui s'est spontanément coagulé à l'air.

L'analyse chimique n'a fait constater aucune trace de sélénium dans le liquide.

Le sélénite de soude a donc essentiellement une action irritante. Rabuteau avait signalé ce fait; il l'attribuait à la formation dans le sang d'une masse de cristaux aciculaires qu'il dit avoir observé dans tous les organes. Nous avons cherché avec beaucoup de soins ces cristaux, nous ne les avons trouvés dans aucune de nos expériences.

N° 22. — Sur les oxydes de manganèse naturels (première partie). **Psilomélanes et wads;** par **M. A. GORGEU.**

MM. Friedel et Mallard ont bien voulu mettre à ma disposition des échantillons de plusieurs minerais de manganèse provenant de la collection de l'École des mines, à un moment où je m'occupais de soumettre à une analyse complète les divers oxydes de manganèse, et d'essayer ainsi de fixer leur nature. Les résultats obtenus sur les fragments des trois wads que j'ai reçus de MM. Friedel et Mallard, réunis à ceux que m'avaient déjà fournis des psilomélanes de provenances diverses, m'ont permis de constater qu'il existait dans la nature de véritables combinaisons de l'acide manganeux avec différentes bases.

L'étude des manganites de manganèse: hausmannite (Mn^3O^4 ou MnO^22MnO), acerdèse (Mn^2O^3HO ou MnO^2MnOHO), braunite (Mn^2O^3 ou MnO^2MnO), fera l'objet d'une prochaine publication. Je ne me propose, dans le présent travail, que l'examen des manganites complexes : psilomélanes et wads.

Les trois échantillons de psilomélanes que j'ai examinés provenaient : l'un de la Romanèche, le second de la province de Thuringe, et le dernier de Lorca, en Espagne.

Celui de la Romanèche se présentait sous la forme de stalactites assez épaisses. On en a fait deux analyses distinctes : l'une, des couches extérieures, à texture très serrée ; l'autre, des couches intérieures, dont l'apparence cristalline était plus prononcée.

L'échantillon de la Thuringe affectait la forme de rognons mamelonnés. On a analysé à part les couches intérieures et les couches extérieures.

La psilomélane de Lorca étant représentée par un bloc homogène et à grain très fin, on n'en a pris qu'une moyenne dans toute sa masse.

On trouvera, à la suite des conclusions, l'exposé de la marche suivie pour analyser les minerais examinés dans ce travail ; cette marche étant à peu près la même pour toute la série des oxydes de manganèse dont j'ai entrepris l'étude, il me suffira, dans les

publications qui suivront celle-ci, de renvoyer à l'exposé que j'en donne aujourd'hui.

Le tableau suivant contient les résultats bruts fournis par l'analyse des trois psilomélanes décrites précédemment :

	ROMANÈCHE.		THURINGE.		LORCA.
	Extérieure.	Intérieure.	Extérieure.	Intérieure.	
Gangue...............	0.15	0.25	0.40	0.58	2.40
Silice...............	0.25	»	»	»	0.50
PhO^5...............	traces	0.05	0.10	0.10	0.10
AsO^5...............	1.50	0.70	traces	traces	traces
SO^3...............	traces	traces	traces	traces	traces
HCl...............	traces	»	traces	»	traces
CO^2...............	traces	0.10	traces	0.10	»
Fe^2O^3...............	1.45	1.80	0.65	1.25	3.75
CaO...............	0.40	0.52	1.10	0.95	0.20
MgO...............	0.20	0.07	0.70	0.44	0.20
BaO...............	16.20	14.45	8.40	8.30	0,95
KO...............	0.10	0.37	1.00	1.00	traces
NaO...............		0.08	»	0.20	1.30
CuO, PbO...............	0.10	0.18	0.06	0.10	0.10
ZnO...............	traces	traces	traces	traces	traces
MnO...............	62.80	64.54	65.50	63.28	71.25
O en sus de MnO....	12.30	12.82	12.95	13.06	14.35
HO...............	4.65	4.34	8.70	8.46	5.00
Matières organiques..	»	»	un peu	un peu	»
	100.10	100.27	99.56	99.82	100.10

Un premier fait ressort de l'examen de ce tableau, c'est que les psilomélanes offrent des exemples de combinaisons dans lesquelles le corps jouant le rôle d'acide ne peut être que l'acide manganeux ; les proportions des acides solubles que renferment ces psilomélanes ne correspondent nullement, en effet, à celles des bases. On constate, de plus, un second fait, qui n'a pas encore été signalé : dans les manganites les plus riches en baryte, les diverses couches qui les constituent peuvent présenter dans leur composition des différences très notables.

Si, maintenant, on retranche dans chaque analyse les corps que l'on peut considérer comme accidentels ; si, de plus, on reconstitue par le calcul l'acide manganeux, en ajoutant aux nombres trouvés pour l'oxygène les proportions d'oxyde manganeux que ces nombres exigent, on trouve que les compositions centésimales des parties supposées pures des minerais sont exprimées par les chiffres suivants :

	ROMANÈCHE partie extérieure.			THURINGE partie extérieure.			LORCA.		
		oxygène			oxygène			oxygène	
MnO^2	69.2	25.5		71.6	25.9		83.6	29.7	
MnO	8.5	1.91		8.2	1.84		8.2	1.84	
BaO	16.8	1.70		8.5	0.90		1.0	0.11	
CaO	0.4	0.12	3.83	1.1	0.32	3.53	0.2	0.06	2.44
MgO	0.2	0.08		0.7	0.30		0.2	0.08	
KO, NaO	0.1	0.02		1.0	0.17		1.4	0.35	
HO	4.8	4.27		8.9	7.76		5.4	4.76	
	100.0			100.0			100.0		
	$3(MnO^2)\frac{9}{10}RO.HO$			$4(MnO^2)\frac{11}{10}RO.2,5HO$			$6(MnO^2)RO.2HO$		

Ces chiffres amènent à conclure que, dans les psilomélanes analysées, le suroxyde de manganèse qu'elles contiennent n'est pas à l'état de bioxyde, mais sous la forme de manganites manganeux de compositions variables et comprises entre $6(MnO^2)MnO$ et $8(MnO^2)MnO$.

Ils prouvent également que les manganites qui constituent les psilomélanes sont à bases multiples et variables ; que, parmi ces manganites naturels, la combinaison la plus riche en protoxydes est représentée par la formule $3(MnO^2)RO$, et enfin que ces combinaisons sont toutes hydratées.

L'examen des onze analyses de psilomélanes contenues dans le *Traité de minéralogie* de Dana amène à des conclusions qui s'éloignent peu des précédentes. Toutes ces psilomélanes sont hydratées. Deux seulement des échantillons analysés contiennent le manganèse à l'état de bioxyde ; dans les neuf autres, les suroxydes de manganèse qu'ils renferment présentent des compositions oscillant entre $4(MnO^2)MnO$ et $10(MnO^2)MnO$. En comparant entre eux l'ensemble des protoxydes et le bioxyde de manganèse pur, on constate que les formules des manganites qui constituent les psilomélanes, manganites à bases multiples le plus souvent, sont comprises entre $3(MnO^2)RO$ et $11(MnO^2)RO$.

Les trois échantillons de wad, provenant de l'École des mines, justifient par leur légèreté le nom de « manganèse liège » donné quelquefois à ces minerais.

Le premier, de provenance inconnue, que je désignerai par la

lettre X, tache les doigts en gris ; sa couleur est d'un gris violet. Il présente au microscope l'aspect d'un amas de lamelles brunâtres biréfringentes par leurs tranches et monoréfringentes à plat. Elles paraissent toutes brisées, et l'on n'a pu distinguer parmi elles de cristaux à arêtes nettes.

Le second, venant de la Romanèche, est noir et tache les doigts comme la plombagine. Il est formé par une agglomération de minces prismes noirs, dont les plus fins sont transparents et présentent une couleur jaune brunâtre. Ces derniers sont franchement biréfringents et éteignent la lumière polarisée suivant leur longueur.

Le troisième, provenant de Giessen, constitue une masse homogène d'un brun jaunâtre, à grains fins, sans aucune apparence cristalline.

Ces wads ont donné à l'analyse les résultats bruts suivants :

	WADS.		
	X.	Romanèche.	Giessen.
Gangue	0.40	(argile) 1.40	
Silice	0.60	0.80	0.30
$Fe^2O^3 + Al^2O^3$	1.10	1.10	
PhO^5	0.05	0.05	0.10
AsO^5	0.15	0.60	»
SO^3CaO	1.36	0.40	0.60
CaO	4.80	1.63	0.25
MgO	1.90	traces	traces
BaO	»	15.45	»
KO	traces	traces	4.00
NaO	1.70	0.80	1.00
CuO	0.20	traces	0.50
PbO		0.30	traces
ZnO	1.50	traces	traces
CoO	»	»	0.30
MnO	59.46	60.30	74.00
Oxygène	11.70	11.95	15.10
Eau	(par diff.) 14.98	(dosée) 5.00	(dosée) 3.40
Matières organiques	0.10	traces	0.30
	100.00	99.80	99.85

En opérant dans ce tableau les mêmes éliminations que dans celui des psilomélanes, on trouve pour la composition des wads purs les chiffres suivants :

présence des sels de fer jusqu'à concurrence de 5 centièmes au moins, celle des arséniates, sont sans influence sur les résultats. L'oxalate d'ammoniaque pur, si facile à obtenir, n'éprouve aucune altération à l'air, et les solutions de permanganate, faites avec un sel pur, se conservent des mois entiers sans altération dans l'obscurité.

En opérant par ce procédé plusieurs déterminations de l'oxygène dans un échantillon d'oxyde rouge pur, on a trouvé 7,05; 7,06; 7,07 0/0 d'oxygène en sus du protoxyde, au lieu de 7 centièmes, quantité théorique.

Le dosage des éléments fixes a été effectué de la manière suivante : attaque lente des minerais par l'acide chlorhydrique, et filtration pour recueillir la gangue ; évaporation lente à sec ; dessiccation de 230 à 250°, puis traitement du résidu ainsi séché par une solution saturée à froid et chaude de chlorhydrate d'ammoniaque. La partie insoluble contenait tout le peroxyde de fer, toute l'alumine et la silice soluble, faciles à séparer par les procédés ordinaires.

Dans la liqueur filtrée, on a dosé la baryte à l'aide de l'acide sulfurique et précipité ensuite le plomb, le cuivre et l'arsenic en liqueur acide par un courant d'hydrogène sulfuré à la température de 70°.

La liqueur-mère ne contenant plus, en général, d'autre métal proprement dit que le manganèse, on a séparé celui-ci à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque pur et dosé ensuite la chaux, la magnésie et les alcalis par l'une des méthodes habituellement employées.

Pour doser le manganèse, en présence de bases alcalines terreuses, l'emploi du sulfhydrate ammonique était seul possible. Le dosage est très exact, à la seule condition d'employer un réactif exempt de carbonate. Le seul inconvénient à redouter dans ce procédé est celui qui résulte des filtrations troubles. On peut les éviter de plusieurs manières. La meilleure consiste à précipiter le manganèse sous la forme de sulfure vert facile à recueillir et à laver ; on y réussit ordinairement en n'ajoutant qu'un léger excès d'ammoniaque à la liqueur mère acide et presque bouillante, en y versant ensuite un excès assez grand de sulfhydrate et en maintenant le mélange pendant quelque temps vers 80°. Le lavage du sulfure précipité s'effectue avec de l'eau chaude additionnée de sulfhydrate ammonique.

Si, dans ces conditions, le dépôt formé est de couleur chair, on évite les filtrations troubles en employant un filtre double et en-

ajoutant une quantité suffisante du précipitant dans l'eau chaude destinée aux lavages, par décantation d'abord et sur le filtre à la fin.

Le sulfure de manganèse, séché à 100°, est transformé en oxyde rouge par un grillage lent et une calcination conduite peu à peu jusqu'au rouge vif. Pour plus de sûreté, il convient de pulvériser le produit obtenu et de voir quelle perte subit un poids connu de cette poudre après un nouveau grillage et une nouvelle calcination.

En appliquant cette méthode d'analyse à une solution chlorhydrique contenant :

1,500($MnO^{4/3}$); 0,029(MgO); 0,0636(CaO); 0,1165(Fe^2O^3); 0,251(BaO);

on a retrouvé :

1,4966($MnO^{4/3}$); 0,0285(MgO); 0,064(CaO); 0,1189(Fe^2O^3); 0,252(BaO).

Le zinc se présente rarement en quantité notable dans les oxydes de manganèse naturels ; lorsque ce cas s'est présenté, dans l'un des wads, on a redissous dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de manganèse grillé et calciné, contenant la totalité du zinc ; on a ensuite évaporé jusqu'à sec au bain-marie, ajouté assez de carbonate sodique pour que la solution ne présentât plus qu'une réaction légèrement acide, et profité alors de la propriété que possède l'hydrogène sulfuré de précipiter tout le zinc d'une pareille solution après un contact suffisamment prolongé. Le manganèse a été ensuite dosé dans l'eau-mère séparée du sulfure de zinc par filtration.

N° 23. — Recherches sur la dispersion dans les composés aromatiques ; par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

La dispersion n'a jamais été étudiée au point de vue des relations qui lient cette propriété physique des corps à leur composition, leur poids moléculaire et leur constitution chimique. C'est dans le but de rechercher ces relations que nous avons entrepris une série d'expériences dont nous donnons ici les premiers résultats.

Parmi les diverses formules proposées pour représenter la dispersion, nous avons choisi celle de Cauchy, qui exprime le phénomène avec une exactitude suffisante, ainsi que cela résulte des recherches de M. Van der Willigen.

Dans la formule de Cauchy :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

réduite à ses deux premiers termes, le coefficient B peut, comme l'a indiqué M. Mascart (1), servir de mesure à la dispersion. Nous donnerons à cette quantité le nom de *Pouvoir dispersif*, et nous représenterons le *Pouvoir dispersif spécifique*, indépendant de la température, par le rapport $\frac{B}{d}$, dans lequel d désigne la densité à la température de l'observation. Toutes ces expressions sont, comme on le voit, indépendantes des limites adoptées pour les mesures.

Si nous donnons à n deux valeurs particulières n_b et n_r, correspondant aux lumières de longueurs d'onde λ_b et λ_r, la formule précédente conduit pour la valeur de B à l'expression :

$$B = \frac{n_b - n_r}{\frac{1}{\lambda_b^2} - \frac{1}{\lambda_r^2}}.$$

Par suite, pour obtenir la valeur du pouvoir dispersif, il suffira de prendre les indices par rapport à deux raies de longueurs d'onde déterminées, et de diviser la différence des indices par un coefficient constant :

$$K = \frac{1}{\lambda_b^2} - \frac{1}{\lambda_r^2}.$$

Nous avons choisi pour nos déterminations deux raies prises dans le spectre de l'étain, l'une rouge, l'autre bleue. Ces deux raies, qui sont assez brillantes pour être facilement observées, ont respectivement pour longueur d'onde, en prenant pour unité le dix-millième de millimètre :

$$\lambda_r = 6{,}452,$$
$$\lambda_b = 4{,}524.$$

Il en résulte, pour le logarithme du facteur constant K, la valeur :

$$\log K = 2{,}3951166.$$

Dans ces expériences, les indices ont été pris à l'aide d'un spectromètre sortant des ateliers de la société génevoise, permettant de mesurer les angles avec une approximation de 10 secondes.

Comme source de lumière, nous avons employé l'étincelle d'induction jaillissant entre deux pôles d'étain pur. La lumière était concentrée sur la fente du collimateur à l'aide d'une lentille.

(1) MASCART, Réfraction des gaz (*Annales de l'École normale*, 2e série, t. **6**, p. 59).

Toutes les déterminations ont été faites dans un sous-sol dont la température demeure, pendant la durée d'une série de mesures, à peu près constante.

Les recherches qui font l'objet de cette première note ont porté :

1° Sur la benzine et ses homologues monosubstitués ;

2° Sur un certain nombre de dérivés monosubstitués non sériés de la benzine;

3° Enfin, sur les benzoates alcooliques homologues.

I. — *Benzine et homologues monosubstitués.*

Les carbures que nous avons examinés sont : la benzine, le toluène, l'éthyl et l'isopropylbenzine, une butyl et une amylbenzine. Les quatre derniers termes de cette série ont été préparés suivant la méthode de MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, le bromure d'éthyle, de propyle, d'isobutyle et d'isoamyle. Tous les corps étudiés ont été soigneusement purifiés.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats fournis par ces composés (1).

CARBURES.	$t°$.	n_b.	n_r.	$n_b - n_r$.	A.	B.
Benzine..................	10°5	1,5221	1,4974	0,0247	1,4736	0,99445
Toluène.	10,2	1,5152	1,4917	0,0235	1,4690	0,94613
Ethylbenzine	10,4	1,5151	1,4927	0,0224	1,4711	0,90185
Isopropylbenzine	10,1	1,5102	1,4888	0,0214	1,4682	0,86158
Isobutylbenzine	10,1	1,5110	1,4905	0,0205	1,4707	0,82535
Isoamylbenzine.........	10,3	1,5084	1,4808	0,0197	1,4697	0,79314

Il ressort de l'examen des nombres précédents :

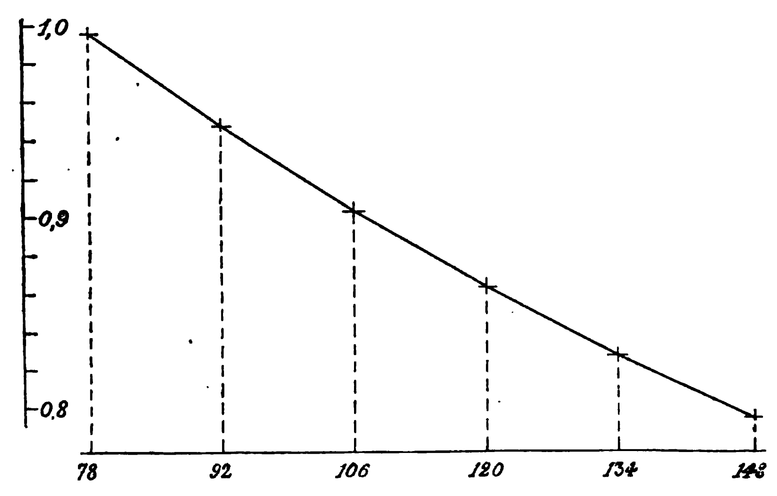
1° Que la valeur de A, qui représente la valeur limite de l'indice pour $\lambda = \infty$, est constante pour les différents termes de la série (2);

(1) Ces valeurs sont un peu différentes de celles que nous avons données dans une précédente note (*C. R.*, t. **108**, p. 1249). Une légère erreur dans le calcul de la constante K nous avait conduits, en effet, à des nombres un peu trop forts pour les valeurs des pouvoirs dispersifs.

(2) Ce fait que A possède une valeur sensiblement constante pour une série de corps dont les densités sont, à peu de chose près, les mêmes conduit à la remarque suivante :

L'énergie réfringente spécifique $\frac{A-1}{d}$ *est la même pour tous les corps de cette série.*

2° Que les valeurs du pouvoir dispersif B décroissent régulièrement à mesure que les poids moléculaires augmentent. La variation de ces valeurs en fonction des poids moléculaires est représentée par le graphique ci-dessous, dans lequel on a porté en abscisses les valeurs des poids moléculaires, et en ordonnées, celles des pouvoirs dispersifs.



Les pouvoirs dispersifs sont liés aux poids moléculaires par une équation de la forme :

$$B = \alpha + \beta M + \gamma M^2.$$

Les paramètres α, β, γ étant respectivement égaux à :

$$\alpha = 1,33738,$$
$$\beta = -0,00519784.$$
$$\gamma = +0,0000102743.$$

Si, en effet, à l'aide de cette relation, on calcule les valeurs de B, on est conduit aux résultats suivants :

CARBURES.	VALEUR DE B : Observée.	Calculée.
Benzine	0,99445	0,99445
Toluène	0,94613	0,94614
Éthylbenzine	0,90185	0,90185
Isopropylbenzine	0,86158	0,86159
Isobutylbenzine	0,82535	0,82535
Isoamylbenzine	0,79314	0,79314

Nous avons cherché à établir une relation entre le pouvoir dispersif et le volume moléculaire $\frac{M}{d}$, calculé à la température de l'expérience; nous avons trouvé pour les homologues de la benzine que les valeurs du pouvoir dispersif sont inversement proportionnelles aux racines cubiques des volumes moléculaires, de telle sorte que l'on a :

$$B.\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3} = K.$$

Cette relation est justifiée par le tableau suivant :

CARBURES.	DENSITÉ.	$\frac{M}{d}$.	$B.\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$.
Benzine	0,8898	87,66	4,42
Toluène	0,8696	105,80	4,47
Éthylbenzine	0,8755	121,08	4,46
Isopropylbenzine	0,8697	137,97	4,53
Isobutylbenzine	0,8743	153,27	4,42
Isoamylbenzine	0,8733	169,48	4,39

Si l'on remarque que la quantité $\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$ est proportionnelle à la *distance particulaire moyenne*, il en résulte que, dans la série examinée, *le pouvoir dispersif est inversement proportionnel à cette distance.*

Les résultats ci-dessus montrent que les pouvoirs dispersifs diminuent à mesure que la teneur en hydrogène augmente. Nous avons cherché si, inversement, les pouvoirs dispersifs augmentent à mesure que la teneur en hydrogène diminue, et nous avons comparé, à cet effet, les trois composés :

Éthylbenzine .... $C^6H^5.CH^2.CH^3$
Styrolène .... $C^6H^5.CH{=}CH^2$
Phénylacétylène .... $C^6H^5.C{\equiv}CH$

Nous avons obtenu les résultats suivants qui vérifient la proposition précédente :

CARBURES.	$t°$.	n_b.	n_r.	$n_b - n_r$.	A.	B.
Éthylbenzine	11°5	1,5178	1,4954	0,0224	1,474	0,902
Styrolène	10,2	1,5551	1,5246	0,0305	1,495	1,227
Phénylacétylène	10,3	1,5771	1,5435	0,0336	1,511	1,352

II. — *Dérivés monosubstitués non sériés.*

Dans une seconde série d'expériences, nous avons déterminé les pouvoirs dispersifs des dérivés de la benzine, autres que les hydrocarbures, afin de nous rendre compte de l'influence exercée par l'introduction de groupements divers dans la molécule. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau qui suit.

COMPOSÉS.	$t°$.	n_b.	n_r.	A.	B.
C^6H^6	10°5	1,5221	1,4974	1,4736	0,99445
$C^6H^5 \cdot CH^2.OH$	16,9	1,5618	1,5365	1,5120	1,01860
C^6H^5-Cl	13,8	1,5466	1,5213	1,4968	1,01860
$C^6H^5 \cdot O.CH^3$	16,1	1,5385	1,5128	1,4879	1,03470
$C^6H^5 \cdot Br$	13,9	1,5837	1,5555	1,5282	1,13536
$C^6H^5-C.Az$	16,1	1,5519	1,5236	1,4962	1,13938
C^6H^5-CHO	15,7	1,5742	1,5400	1,5069	1,37692
$C^6H^5-AzH^2$	15,2	1,6168	1,5798	1,5440	1,48965
$C^6H^5-AzO^2$	14,0	1,5841	1,5442	1,5055	1,60641

Les corps contenus dans ce tableau ayant des fonctions chimiques très différentes, nous avons jugé inutile de chercher, pour le moment, des relations entre leurs poids moléculaires et leurs pouvoirs dispersifs, nous proposant d'y revenir ultérieurement.

III. — *Benzoates alcooliques.*

Les benzoates alcooliques, pouvant être envisagés comme des dérivés monosubstitués de la benzine, ont été soumis à la même étude, et ont fourni les résultats suivants :

CORPS.	$t°$.	n_b.	n_r.	A.	B.
Benzoate de méthyle	9°9	1,54118	1,51531	1,49029	1,04154
Benzoate d'éthyle	9,5	1,52914	1,50501	1,48168	0,97150
Benzoate de propyle	8,6	1,52284	1,50008	1,47807	0,91634
Benzoate d'isobutyle	9,8	1,51675	1,49482	2,47361	0,88292
Benzoate d'isoamyle	9,3	1,51504	1,49387	1,47390	0,85635

Il est facile de voir que cette série de composés homologues se comporte, au point de vue de la dispersion, comme la série homologue précédemment étudiée, c'est-à-dire que les pouvoirs dispersifs diminuent à mesure que les poids moléculaires augmentent.

En examinant attentivement les valeurs de B, on constate une décroissance régulière pour les trois premiers termes, qui sont des

éthers d'alcools primaires normaux; pour les deux autres termes, au contraire, les variations de B semblent obéir à une loi différente.

Enfin, dans ce cas, comme dans le cas précédent, l'expression $B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$ possède une valeur sensiblement constante, ou, du moins, décroissant très lentement, à mesure que le poids moléculaire augmente.

CORPS.	d.	$\frac{M}{d}$.	$B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$.
Benzoate de méthyle	1,090	123,75	5,19
Benzoate d'éthyle	6,058	141,78	5,06
Benzoate de propyle	1,030	159,23	4,97
Benzoate d'isobutyle	1,0115	175,97	9,95
Benzoate d'isoamyle	1,0019	191,68	4,94

En terminant cette première note, nous remercions MM. Chevassus et Etaix, préparateurs à la Faculté des Sciences de Lyon, de l'aide dévouée qu'ils nous prêtent dans l'exécution de ces recherches longues et pénibles.

(Faculté des Sciences de Lyon. Laboratoire de Chimie générale.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur quelques dérivés de l'acide allophanique; W. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1572). — Quand on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'alcool absolu, il se forme, comme l'ont montré Liebig et Wöhler, deux combinaisons : l'éther carbamique $AzH^2\text{-}CO\text{-}OC^2H^5$ et l'éther allophanique $AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5$, suivant qu'à une molécule d'alcool s'ajoutent une ou deux molécules d'acide cyanique.

Allophanate de benzyle. — L'alcool benzylique absorbe les vapeurs d'acide cyanique tout comme les alcools de la série grasse. Il se forme de la benzyluréthane et de l'allophanate de benzyle. On

sépare les deux combinaisons par l'alcool froid qui ne dissout que l'uréthane. On fait recristalliser l'allophanate dans l'eau bouillante. Il forme des aiguilles brillantes qui fondent à 188° sans se décomposer.

L'allophanate de benzyle est peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et l'eau froide. Il se dissout abondamment dans l'eau et l'alcool à l'ébullition. Chauffé à 100° en tube scellé avec de l'ammoniaque aqueuse, il est décomposé en acide carbonique, ammoniaque et alcool benzylique.

Si l'on fait digérer à 110° molécules égales d'allophanate de benzyle et d'alcool benzylique, il se dégage une molécule d'acide cyanique et il se forme deux molécules de benzyluréthane, qui a déjà été obtenue par Cannizzaro (*Bull.*, t. **14**, p. 304) dans l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool benzylique.

Cette uréthane, recristallisée dans l'eau bouillante, fond à 86°. Dissoute dans l'éther, elle absorbe volontiers une molécule d'acide cyanique pour se transformer à nouveau en allophanate de benzyle.

Elle s'unit aux éthers isocyaniques pour donner des allophanates substitués :

$$AzH^2\text{-}COOC^7H^7 + CO\text{-}AzC^6H^5 = C^6H^5AzH\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}COOC^7H^7.$$

Cet éther fond à 158°.

Allophanyllactate d'éthyle. — 15 grammes de lactate d'éthyle sont dissous dans deux à trois fois son volume d'éther absolu, puis on fait passer bulle à bulle des vapeurs d'acide cyanique. On continue la réaction tant que le gaz est absorbé. On sépare la cyamélide qui se dépose, puis on décante le liquide dans une fiole et on l'abandonne à lui-même. Au bout de quelques heures se déposent de fines aiguilles qui finissent par envahir tout le liquide. Les cristaux sont alors essorés. La nouvelle combinaison fond à 170°, on peut la faire cristalliser dans l'eau et l'alcool bouillants. Elle se forme suivant l'équation ;

$$2COAzH + C^5H^{10}O^3 = C^7H^{12}O^5Az^2.$$

Les alcalis étendus la dédoublent en éther lactique, ammoniaque et acide carbonique ; l'ammoniaque la transforme en biuret. Sa constitution est :

$$AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}O\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}\text{-}CO\text{-}OC^2H^5.$$

Acide allophanyllactique $AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}O\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{C}H}\text{-}COOH$. — On fait bouillir l'éther éthylique avec de l'acide chlorhydrique con-

centré. Le nouvel acide est soluble dans l'eau, dans laquelle on peut le faire cristalliser ; il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans l'eau et dans l'alcool.

Il fond à 190° en un liquide incolore en dégageant de l'acide carbonique.

Le *sel d'argent* de cet acide est une poudre blanche que décompose l'ébullition avec l'eau. Le *sel de plomb* se précipite à l'état cristallin par double décomposition.

L'éther amylique fond à 131°.

Éther et acide allophanylglycoliques. — L'éther allophanylglycolique prend naissance comme le précédent d'après l'équation :

$$2COAzH + CH^2OH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 = AzH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}OC^2H^5.$$

L'éther éthylique fond à 144° ; chauffé au-dessus de son point de fusion, il se décompose.

L'acide libre fond à 192° : il se décompose en perdant de l'acide cyanique et redonnant de l'acide glycolique. Son *sel d'argent* est un précipité blanc. Son *sel de cuivre* est peu soluble à chaud comme à froid.

Allophanyltartrate diéthylique. — Il fond à 188°.

La résorcine se combine également à l'acide cyanique pour donner une combinaison fondant à 120°. L. BV.

Sur les composés sélénocyaniques et les sélénazols ; G. HOFMANN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 294 à 322). — La *séléniocyanacétone* $CH^3.CO.CH^2(SeCAz)$ et l'*éther séléniocyanacétylacétique* $CH^3.CO.CH(SeCAz).CO^2C^2H^5$ n'ont été obtenus qu'à l'état impur, sous forme d'huiles jaunes ou brunes, par l'action du séléniocyanate de potassium sur la chloracétone et l'éther chloracétylacétique. Par contre, la *séléniocyanacétophénone* $C^6H^5.CO.CH^2.SeCAz$ s'obtient aisément à l'état pur, en partant de la bromacétophénone. Elle cristallise dans l'alcool et fond à 85°. Les cristaux d'abord durs deviennent peu à peu poisseux. Le point de fusion se rapproche de celui de la sulfocyanacétone (75°) et est très éloigné du phényloxythiazol ; on en peut conclure que ce corps n'est pas un sélénazol correspondant. Néanmoins on n'a pas pu transformer cette séléniocyanacétone dans l'oxysélénazol correspondant par l'action de HCl. De même, on n'a pas pu convertir l'acide sulfocyanacétique en acide sénévolacétique (ψ-dioxysélénazol), qu'on a toutefois obtenu par un autre procédé.

L'*acide séléniocyanacétique* $COOH.CH^2(SeCAz)$ se prépare en ajoutant 1 molécule SeCAzK à 1 molécule d'acide chloracétique

dissous dans une très petite quantité d'eau et neutralisé par la potasse solide. Le séléniocyanacétate formé se prend en masse, peu à peu à froid, rapidement à chaud : on purifie ce sel par cristallisation dans l'alcool. L'acide libre est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, peu soluble dans la benzine, à peu près insoluble dans la ligroïne et dans le chloroforme. Il cristallise dans un mélange d'éther et de chloroforme en larges aiguilles jaunâtres, fusibles à 84-85°. Il est peu stable et se résinifie à la longue. Le *sel de baryum* $(CAzSeCH^2.CO^2)^2Ba$ est gommeux et très soluble. Les sels de mercure et d'argent sont des précipités très altérables.

ACTION DE LA SÉLÉNURÉE SUR LES ACÉTONES HALOGÉNÉES. — Elle a lieu très nettement suivant l'équation prévue en donnant une *sélénazylamine* ou *μ-amidosélénazol :*

$$\begin{matrix} X.CHCl \\ | \\ X.CO \end{matrix} + HAz{=}C{<}\begin{matrix} SeH \\ AzH^2 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} \beta X.C - Se \\ \| \quad\quad | \\ \alpha X.C \quad\quad C.AzH^2.HCl \\ \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup \\ Az \end{matrix}$$

α-Méthylsélénazylamine $(C^3AzSe)H(CH^3)AzH^2$. — Son chlorhydrate se forme par l'action, à une douce chaleur, de la sélénurée sur la chloracétone (la sélénurée a été préparée par le procédé de M. Verneuil, *Bull.*, t. **41**, p. 499). Il cristallise dans l'eau bouillante en beaux prismes. La base libre est soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine. La ligroïne la sépare de sa solution benzinique en aiguilles fusibles à 79-80°. Le *chloroplatinate* $(C^4H^6Az^2Se)^2H^2PtCl^6$ est un précipité cristallin. Le *dérivé acétylé* $(C^3AzSe)H(CH^3)AzH(C^2H^3O)$, obtenu par l'action de l'anhydride acétique, est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool et cristallise dans la benzine bouillante en aiguilles qui fondent à 122°.

α-Phényle-sélénazylamine $(C^3AzSe)H.(C^6H^5)_\alpha.AzH^2$. — Son bromhydrate, obtenu en traitant la bromacétophénone fondue par la sélénurée, cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaunâtres. La base libre forme de fines aiguilles, fusibles à 132° ; ses sels sont peu solubles.

Sélénazylamine ou μ-amidosélénazol $C^3AzSeH^2.AzH^2$. — On fait agir la sélénurée sur l'éther dichloré, avec addition d'acétate de sodium pour neutraliser HCl mis en liberté. Le chlorhydrate formé est traité par la potasse et l'éther, qui dissout la base libre ; on purifie celle-ci par cristallisation dans la benzine qui l'abandonne en petites aiguilles. Elle fond à 121° et est très alcaline. Le chloroplatinate est un précipité cristallin orangé. Le *dérivé acétylé* $(C^3AzSe)H^2.AzHC^2H^3O$ cristallise dans l'eau bouillante ou dans l'alcool en petites aiguilles, fusibles à 210° en se décomposant.

Acide α-méthyle-sélénazylamine-carbonique

$(C^3AzSe)(CH^3)(CO^2H)_\beta AzH^2$.

Son chlorhydrate, qui se forme par l'action de la sélénurée sur l'éther chloracétylacétique, cristallise dans l'eau en lamelles aciculaires. L'acide libre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, cristallise en fines aiguilles, fusibles vers 195° en se décomposant. Il donne un dérivé acétylé, fusible à 220°.

Sélénhydantoïne $\begin{matrix} CH^2 - CO \\ | \\ Se\text{-}C(AzH) \end{matrix} \!\!>\! AzH$. — Cette base se forme, à l'état de chlorhydrate cristallisé, par l'action de la sélénurée sur l'acide chloracétique en présence d'un peu d'alcool. Mise en liberté par la potasse, elle se sépare en cristaux solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fusibles à 190° en se décomposant. Elle est très alcaline et donne des sels cristallisés. L'ébullition avec l'eau la transforme en *α-μ-dioxysélénazol* ou *ψ-dioxysélénazol* $\begin{matrix} HC{=}C(OH) \\ | \\ Se - C(OH) \end{matrix} \!\!>\! Az$ ou $\begin{matrix} CH^2\text{-}CO \\ | \\ Se\text{—}CO \end{matrix} \!\!>\! AzH$, qu'on obtient aussi directement par l'action de la sélénurée sur l'éther chloracétique en présence de l'eau (au lieu d'alcool). Le dioxysélénazol cristallise en longs prismes, fusibles à 147°, solubles dans l'alcool et dans l'eau et formant facilement des solutions sursaturées. Il se sublime déjà au-dessous de 100°; il est faiblement acide : c'est un corps à caractère phénolique.

Action de la séléniobenzamide (1) sur les acétones halogénées. — Avec l'acétone monochlorée, en présence d'un peu d'alcool, on obtient le *μ-phényle-α-méthyle-sélénazol* $(C^3SeAz)H(CH^3)(C^6H^5)$ qui, mis en liberté par la soude et l'éther, forme une huile assez fluide, distillant à 282-283° sous une pression de 737 millimètres. Il est très peu soluble dans l'eau, soluble dans les autres véhicules ; il possède une odeur de fruits et n'est pas alcalin, mais donne avec les acides forts des sels cristallisables.

La bromacétophénone et la séléniobenzamide fournissent le bromhydrate de *α-μ-diphénylsélénazol* $C^3SeAzH(C^6H^5)^2$ d'où l'on sépare la base libre. Celle-ci est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, et cristallise en lamelles fusibles à 99°.

Acide-α-méthyle-μ-phénylsélénazol-β-carbonique

$(C^3SeAz)CH^3.C^6H^5.CO^2H$.

(1) La séléniobenzamide a été décrite en 1874 par M. Dechend. L'auteur a cherché en vain à préparer la sélénacétamide.

Son éther se forme par l'action de la séléniobenzamide sur le chloracétylacétate d'éthyle. Après saponification par la soude et saturation par HCl, l'acide libre s'obtient à l'état d'une poudre amorphe cristallisable dans la benzine en petites aiguilles, fusibles à 206-207°. L'éther lui-même se précipite en tables microscopiques par l'addition de ligroïne à sa solution benzinique.

L'auteur signale en terminant les essais infructueux tentés pour convertir les amidosélénazols en sélénazols. ED. W.

Sur l'isomérie des benzaldoximes (III) ; **E. BECKMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1531).— Il existe deux séries de dérivés monosubstitués de l'hydroxylamine, par exemple deux benzylhydroxylamines :

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{H}{>}Az\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5, \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^5\text{-}CH^2}{H}{>}Az\text{-}OH.$$

α-benzylhydroxylamine. β-benzylhydroxylamine.

α-Benzylhydroxylamine. — On la prépare par décomposition de l'éther benzylique de l'α-benzaldoxime : cette décomposition se fait au moyen de l'acide chlorhydrique, suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + H^2O + HCl = C^6H^5\text{-}CHO + H^2Az\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\text{-}HCl.$$

Si l'on fait bouillir pendant quinze minutes l'α-benzylhydroxylamine avec l'acide iodhydrique, elle éprouve une décomposition profonde :

$$Az{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5}{H^2} + 4HI = AzH^3HI + C^6H^5\text{-}CH^2I + H^2O + I^2.$$

Cette α-benzylhydroxylamine est identique à celle que Victor Meyer et Janny ont préparée par décomposition de l'éther benzylique de l'acétoxime.

β-Benzylhydroxylamine. — Cette substance prend naissance quand on traite, par l'acide chlorhydrique, l'éther benzylique de la β-benzaldoxime, suivant l'équation :

$$C^6H^5\text{-}CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Az\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5} + H^2O + HCl = C^6H^5CHO + C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}OH.HCl.$$

Si l'on chauffe pendant dix minutes à 200° la β-benzylhydroxylamine avec l'acide iodhydrique, il se fait la réaction suivante :

$$C^6H^5CH^2\text{-}AzH.OH + 3HI = AzH^2\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 + HI + H^2O + I^2.$$

Dans un cas il se fait de l'iodure de benzyle et de l'ammoniaque, dans le second de la benzylamine.

Ces expériences s'accordent parfaitement avec les formules suivantes pour les deux benzaldoximes :

$$C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}OH, \qquad C^6H^5\text{-}CH\left\langle\begin{array}{l}O\\ |\\ AzH\end{array}\right. .$$

α-benzaldoxime. β-benzaldoxime.

Les iodures alcooliques donnent avec les deux benzaldoximes des dérivés alcoylés différents ; ces dérivés alcoylés se comportent en présence de l'acide iodhydrique comme les dérivés benzylés.

L. BV.

Sur l'isomérie des oximes de l'aldéhyde benzoïque (IV) ; **E. BECKMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1588). *Oxydation de l'α-benzaldoxime par le ferricyanure de potassium.* — On fait une solution étendue d'oxime dans la potasse et on y ajoute une solution étendue de ferricyanure de potassium : il se produit immédiatement un précipité blanc jaunâtre et il se développe l'odeur de l'aldéhyde benzoïque. On purifie le précipité qu'on a mis sécher sur de la porcelaine dégourdie en le dissolvant dans le chloroforme et précipitant la solution par l'alcool. On l'obtient ainsi tout à fait blanc et fondant à 105°. Ce corps est formé suivant l'équation :

$$\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH\\ C^6H^5\text{-}CH{=}AzOH\end{array} + O = H^2O + \begin{array}{l}C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O\\ \qquad\qquad\quad\ \ |\\ C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O\end{array}.$$

On lui donne le nom de *peroxyde d'azobenzényle*. Si l'on agite avec l'éther la solution dont s'est séparé le peroxyde de benzényle, la solution éthérée contient une seconde substance cristallisée et fondant à 108°, possédant la constitution $\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}C{=}Az\\ \ \ |\qquad\quad >O\\ Az{=}C\text{-}C^6H^5\end{array}$, que l'auteur appelle *dibenzényl-azoxime*. On peut le considérer comme dérivant du corps précédent par perte d'une molécule d'eau.

Soumise à l'oxydation, la β-*benzaldoxime* donne les mêmes produits que son isomère.

Oxydation de l'α-benzaldoxime par l'acide nitreux. — On fait passer un courant d'acide nitreux dans une solution éthérée d'α-benzaldoxime. L'acide nitreux est obtenu en chauffant un mélange d'acide nitrique de densité 1,4 avec de l'acide arsénieux. Il se précipite un corps qui n'est autre que le peroxyde d'azobenzényle obtenu par le ferricyanure de potassium. La β-benzaldoxime se comporte comme son isomère.

Quant au peroxide d'azobenzényle, quand il est soumis à la ré-

duction par le sulfhydrate d'ammoniaque, il se transforme en α-benzaldoxime, qu'il ait été préparé avec l'α ou la β-benzaldoxime.

L'oxydation par l'acide nitreux à refus le transforme en une huile, qui ne tarde pas à cristalliser et qui fond alors à 114-115°. Elle se forme d'après l'équation :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O \\ | \\ C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}O \end{array} + O = H^2O + \begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}O \\ \quad | \qquad\quad | \\ C^6H^5\text{-}C{=}Az\text{-}O \end{array}.$$

Oxydation de l'α et de la β-benzylhydroxylamine. — La liqueur de Fehling oxyde beaucoup plus facilement le dérivé α que le dérivé β, ce qui s'accorde bien avec la présence d'un oxhydrile libre dans ce dernier cas. L. BV.

Action de l'ammoniaque et des bases organiques sur le phénoxyacrylate de sodium; E. ERLENMEYER junior (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1482).— Si l'on dissout le phénylglycidate de sodium $C^6H^5\text{-}\overset{\frown O \frown}{CH\text{-}CH}\text{-}CO^2Na$ dans une solution aqueuse d'ammoniaque ou de pipéridine, il reste, après évaporation de l'eau, une masse cristalline à réaction fortement alcaline, qui contient de l'hydrate de sodium et une nouvelle combinaison qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Le produit d'addition avec l'ammoniaque, qui est l'acide phénylamidolactique, se décompose à 220-221° ; le produit d'addition avec la pipéridine se décompose à 244°. L. BV.

Sur les amidines et les pyrimidines; A. PINNER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1600). — *Action de l'anhydride acétique sur l'acétamidine.* — Quand on fait digérer le chlorhydrate d'acétamidine avec de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique à la température d'ébullition de ce dernier liquide, il se forme deux combinaisons : l'une facilement soluble dans l'eau bouillante, qui fond à 185° et a pour formule $C^8H^{11}Az^3O$ (l'auteur la nomme *anhydrodiacétylacétamidile*) ; l'autre qui ne se forme qu'en faible quantité et qui est insoluble dans l'eau, fond à 253° et a pour formule $C^6H^8Az^2O$ (l'auteur lui donne le nom d'*anhydrodiacétylacétamidine*.

La première combinaison a pu être préparée en grande quantité; on s'est alors aperçu qu'elle était un dérivé acétylé de la cyanométhine, qui, d'après M. de Meyer, a pour constitution :

$$CH^3\text{-}C\begin{array}{l} \nearrow Az\text{—}C\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad \searrow CH \\ \searrow Az{=}C\text{-}AzH^2 \end{array}.$$

La nouvelle combinaison, qui a pour formule $C^8H^{11}Az^9O$, a pour constitution :

$$CH^3\text{-}C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\nearrow Az\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad\ \searrow\!\!\!\searrow CH \\ \qquad\qquad\ \swarrow \\ \searrow Az{=}C\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^3\end{array}.$$

Quand on traite cette combinaison par une solution bouillante de baryte caustique, il ne tarde pas à se dégager du gaz ammoniac. On interrompt la réaction au bout de peu de temps ; on fait passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique pour neutraliser l'excès de baryte, on filtre et on précipite par le chlorure de platine. Il se forme un chloroplatinate peu soluble.

Pour isoler le produit de la réaction, le mieux est d'évaporer la solution à un petit volume, de décomposer par l'alcool absolu et de faire cristalliser dans l'acétone la portion soluble dans l'alcool. On obtient ainsi de beaux cristaux brillants, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, assez solubles dans l'acétone bouillante, peu solubles dans le même dissolvant froid. Ces cristaux, qui fondent à 180-181°, constituent la *cyanométhine*.

Son *chloroplatinate* forme de longues aiguilles, assez solubles dans l'eau bouillante acidifiée, qui se décomposent à 250°.

Le manque de matière n'a pas permis de déterminer avec certitude la constitution du composé $C^6H^8Az^2O$; il est probable, d'après l'auteur, que c'est une combinaison acétylée. Quand on la chauffe quelque temps avec l'hydrate de baryte, il se dégage de l'ammoniaque ; si on cesse alors de chauffer et qu'après refroidissement on agite le liquide avec de l'éther, ce dissolvant, évaporé, abandonne une matière solide et blanche, qui se dissout facilement dans les acides.

Outre les deux combinaisons dont nous venons de parler, il s'en forme encore d'autres dans la réaction, mais seulement en très petite quantité.

L'auteur s'explique la formation de l'acétylcyanométhine par ce fait que l'acétamidine doit se dédoubler en ammoniaque et cyanure de méthyle. La capronamidine, traitée par l'anhydride acétique, se transforme en capronitrile. L'auteur explique la formation des dérivés que nous venons de décrire par les réactions :

$$CH^3\text{-}C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow AzH^2\end{array} + CH^3\text{-}CO\text{-}AzH^2 = CH^3\text{-}C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow Az{=}C{<}\begin{array}{l}CH^3\\AzH^2\end{array}\end{array} + H^2O,$$

$$CH^3\text{-}C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow Az{=}C{<}\begin{array}{l}CH^3\\AzH^2\end{array}\end{array} = H^2O + CH^3\text{-}C\begin{array}{l}\nearrow\!\!\!\nearrow Az\text{-}C\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad\ \searrow\!\!\!\searrow CH \\ \qquad\qquad\ \swarrow \\ \searrow Az{=}C\text{-}AzH^2\end{array}.$$

L'anhydride acétique réagissant sur cette dernière combinaison donnera l'acétylcyanométhine.

La propionamidine, traitée par l'anhydride acétique, donne, outre la propionamide, un produit se formant suivant les réactions suivantes :

$$C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzH \\ \searrow AzH^2\end{matrix} + (C^2H^3O)^2O = C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow AzH^2\end{matrix} + C^2H^4O^2,$$

$$C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow AzH^2\end{matrix} + CH^3\text{-}CH^2\text{-}COAzH^2 = H^2O + C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow Az{=}C<\begin{matrix}C^2H^5 \\ AzH^2\end{matrix}\end{matrix},$$

$$C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ \searrow Az{=}C<\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^3 \\ AzH^2\end{matrix}\end{matrix} = H^2O + C^2H^5\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{—}C\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad \searrow CH\text{-}CH^3 \\ \qquad\qquad \nearrow \\ \searrow Az{=}C\text{-}AzH^2\end{matrix}.$$

Action de l'anhydride benzoïque sur la benzamidine. — Quand on fait réagir l'acide sulfurique fumant sur le benzonitrile, il se forme une combinaison qui a pour constitution :

$$\begin{matrix}C^6H^5\text{-}C(AzH) \\ C^6H^5\text{-}C(AzH)\end{matrix}>O.$$

Les acides la transforment en un corps auquel on avait autrefois donné la constitution $C^6H^5\text{-}C(AzH)\text{-}O\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, et qui n'est autre que la *dibenzamide.*

L'auteur vient de reconnaître que le premier de ces corps n'est autre que le dérivé benzoylé de la benzamidine.

Le chlorhydrate de benzamidine est dissous dans 5 fois son poids d'eau ; on y ajoute le double de la quantité correspondante de lessive de soude ; on chauffe doucement, puis on ajoute goutte à goutte la quantité calculée d'anhydride benzoïque. Il se forme un précipité demi-liquide ; puis, par refroidissement, le tout se prend en une masse cristalline, qu'on fait recristalliser dans l'alcool étendu. Outre un peu de cyaphénine qui a pris naissance, mais qui ne s'est pas dissoute dans l'alcool, il se dépose de beaux cristaux prismatiques qui fondent à 105°.

Le *dibenzimidoxyde* n'est donc autre que la *benzoylbenzamidine.*

Quant au produit principal de l'action du chlorure de benzoyle sur la benzamidine (*Bull.*, t. **44**, p. 400), l'auteur a repris l'étude de sa constitution. Il a pour formule $C^{14}H^{14}Az^2O^2$; il fond à 230° ; il est peu soluble dans l'eau froide ; sa solution aqueuse chaude forme, avec le nitrate d'argent, un précipité de benzoate d'argent. Il semblait probable que ce corps n'était autre que le sel ammoniacal de la dibenzamide $C^6H^5\text{-}CO\text{-}Az(AzH^4)\text{-}CO\text{-}C^6H^5$.

L'auteur n'a pu préparer directement le sel ammoniacal de la dibenzamide, car cette substance semble toujours décomposée par l'ammoniaque.

Action du cyanate de phényle et du phenylsénévol sur les amidines. — Le cyanate de phényle, ajouté à une solution de chlorhydrate de benzamidine rendue alcaline par une lessive de soude, donne de la diphénylurée. Si au chlorhydrate de benzamidine en solution aqueuse, additionné de la quantité équivalente de lessive de soude, on ajoute goutte à goutte, en agitant fortement, le cyanate de phényle, la masse se remplit rapidement de petits cristaux insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid. Ils fondent à 172° et constituent le produit de l'addition de 2 molécules de cyanate de phényle à 1 molécule de benzamidine :

$$C^6H^5-C\begin{matrix}\nearrow Az-CO-AzH-C^6H^5 \\ \searrow AzH-CO-AzH-C^6H^5\end{matrix}.$$

Si on traite cette combinaison par l'acide acétique cristallisable à l'ébullition, on obtient, par refroidissement de la solution, de fines aiguilles fondant à 195-200° et qui ne sont autres que la benzoylphénylurée $C^6H^5-CO-AzH-CO-AzH-C^6H^5$.

Le phénylsénévol agit d'une manière semblable; il donne, avec la benzamidine, la *benzamidinesulfo-urée*

$$C^6H^5-C(AzH)-AzH-CS-AzHC^6H^5,$$

qui forme des prismes incolores fondant à 125°.

Les combinaisons diazoïques s'unissent aux amidines pour donner des corps diazoïques mixtes. Si, à une solution de chlorhydrate de diazobenzine, on ajoute une solution de chlorhydrate de benzamidine, il se forme un précipité jaune qui, après cristallisation dans l'acétone, se présente sous forme de prismes jaunes, peu solubles dans l'alcool et la benzine, fondant à 181° et possédant la constitution : $C^6H^5-C(AzH)-AzH-Az=Az-C^6H^5$.

Le chloral s'unit aux amidines avec départ d'eau et formation de combinaisons assez stables. Si, à une solution concentrée de chlorhydrate de benzamidine, on ajoute la quantité calculée d'hydrate de chloral et de carbonate de potassium, il se dépose une huile qui est décomposée par l'acide chlorhydrique dans les deux corps primitifs.

L'aldéhyde benzoïque réagit sur le chlorhydrate de benzamidine en donnant la *benzylidène-benzamidine*

$$C^6H^5-C(AzH)-Az=CH-C^6H^5.$$

Ce sont des cristaux insolubles dans l'eau, très peu solubles dans

l'éther, très solubles dans l'alcool, et qui fondent à 152°. L'acide chlorhydrique est sans action sur eux, mais ils se transforment en cyaphénine si on les chauffe quelque temps au-dessus de leur point de fusion.

Cette transformation de benzylidène-benzamidine en cyaphénine se fait avec un très bon rendement. Il se dégage de l'hydrogène et il fait un peu de benzonitrile.

L'auteur a préparé quelques sels de benzamidine. Le *pyruvate* est peu soluble dans l'eau ; il fond à 177°.

Le *monochloracétate* cristallise en lamelles blanches.

Le *trichlorolactate* forme également des lamelles blanches que l'ébullition avec l'eau dédouble en chlorhydrate de benzamidine, acide carbonique et aldéhyde dichlorée. Cette réaction est quantitative :

$$C^7H^8Az^2.C^3H^3Cl^3O^3 = C^7H^8Az^2.HCl + CO^2 + C^2H^2Cl^2O.$$

L. BV.

Sur les pyrimidines (V); **A. PINNER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1612). — L'auteur a déjà fait connaître depuis deux ans la réaction de l'éther acétylacétique sur les amidines (*Bull.*, t. **45**, p. 29, 778, 852; **49**, 373).

Il a fait voir qu'on obtient ainsi des *oxypyrimidines :*

```
     AzH       C(OH)-CH³                        Az—C-CH³
R-C<       +    >CH      = H²O + C²H⁶O + R-C<        >CH .
     AzH²      COOC²H⁵                          Az=C(OH)
```

L'auteur, qui donne le nom de pyrimidine au noyau de ces corps, désigne de la manière suivante les sommets de ce noyau :

```
      Az   CH
        α
CH< β     β >CH
        γ
      Az   CH
```

La benzamidine et l'éther acétylacétique réagissent l'un sur l'autre en donnant la *phénylméthyloxypyrimidine :*

```
          Az   C-CH³
C⁶H⁵-C<          >CH
          Az   C(OH)
```

L'acide benzoylacétique réagit sur l'acétamidine en donnant un isomère, la *méthylphényloxypyrimidine.*

Les formules de constitution proposées pour les oxypyrimidines

s'accordent parfaitement avec l'hypothèse que l'éther acétylacétique possède la constitution

$$CH^3\text{-}C(OH)=CH\text{-}COOC^2H^5.$$

Par suite, elles impliquent que les éthers acétoniques disubstitués $R\text{-}CO\text{-}C\begin{smallmatrix} R' \\ COOC^2H^5 \\ R'' \end{smallmatrix}$ ne doivent pas donner de pyrimidines au contact des amidines.

L'auteur n'a effectivement pas pu obtenir de pyrimidine en faisant réagir l'éther diéthylacétique sur la benzamidine; il s'est simplement formé de la benzamide. Il ne considère pas, d'ailleurs, cette expérience comme décisive, à cause de la facilité de la transformation de la benzamidine en benzamide.

Le meilleur procédé de préparation des pyrimidines consiste à mélanger le chlorhydrate d'une amidine avec un éther β-acétonique et une solution de soude à 10 0/0, le tout en proportions moléculaires. La liqueur, d'abord claire, ne tarde pas à laisser déposer une huile lourde, sans doute un produit intermédiaire; au bout de huit jours environ, elle se solidifie. Les termes inférieurs de la série des amidines donnent des pyrimidines plus solubles.

Les amidines de la série grasse se combinent moins facilement pour donner des pyrimidines que les amidines aromatiques, et le rendement est moins bon. Après avoir abandonné le mélange des solutions pendant quinze jours, on l'évapore au bain-marie et l'on reprend le résidu par l'éther, l'acétone ou la benzine.

PYRIMIDINES OBTENUES EN PARTANT DE L'ACÉTAMIDINE. — 1° *Diméthyloxypyrimidine :*

Az C-CH³
CH³-C CH
Az C(OH)

Acétamidine et éther acétylacétique. Cette combinaison forme des aiguilles incolores fondant à 192°. Comme toutes les oxypyrimidines, elle se combine aux acides et aux bases. Ses sels métalliques sont assez difficiles à préparer à l'état de pureté. Néanmoins, on obtient le sel d'*argent* quand on traite la diméthyloxypyrimidine par le nitrate d'argent ammoniacal.

On prépare son éther éthylique en chauffant en tube scellé à 100°, la diméthyloxypyrimidine avec de la potasse alcoolique et un excès de bromure d'éthyle. On obtient ainsi le bromhydrate de cet éther, qui est soluble dans l'eau froide et dans l'alcool chaud. Il se décompose quand on le chauffe. En décomposant ce corps

par une lessive de soude concentrée, on met l'éther en liberté. Il distille à 258-260° et cristallise au bout de quelque temps en prismes incolores qui fondent à 55°.

2° *Triméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{ccc} & Az \quad C\text{-}CH^3 & \\ CH^3\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\ & Az \quad C(OH) & \end{array}$$

Acétamidine et méthylacétylacétate d'éthyle. Ce corps est soluble dans l'eau, ainsi que dans l'alcool, l'éther et la benzine; il est peu soluble dans l'éther de pétrole; il fond à 168° et peut être distillé presque sans décomposition.

3° *Diméthyléthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{ccc} & Az \quad C\text{-}CH^3 & \\ CH^3\text{-}C & & C\text{-}C^2H^5 \\ & Az \quad C(OH) & \end{array}$$

Acétamidine et éthylacétylacétate d'éthyle. Ce corps forme des cristaux incolores fusibles à 146°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, moins solubles dans l'éther de pétrole.

4° *Méthylphényloxypyrimidine*

$$\begin{array}{ccc} & Az \quad C\text{-}C^6H^5 & \\ CH^3\text{-}C & & CH \\ & Az \quad C(OH) & \end{array}$$

Chlorhydrate d'acétamidine, benzoylacétate d'éthyle et lessive de soude. Longues aiguilles fusibles à 138°, solubles dans les acides minéraux et les alcalis fixes, peu solubles à froid dans l'alcool, assez solubles à chaud.

PYRIMIDINES DÉRIVANT DE LA PROPIONAMIDINE. — 1° *Éthylméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{ccc} & Az \quad C\text{-}CH^3 & \\ C^2H^5\text{-}C & & CH \\ & Az \quad C(OH) & \end{array}$$

Cette combinaison, qui fond à 160°, se prépare par le chlorhydrate de propionamidine et l'éther acétylacétique.

Quand on le distille avec de la poudre de zinc, on le transforme en *éthylméthylpyrimidine*.

$$\begin{array}{ccc} & Az \quad C\text{-}CH^3 & \\ C^2H^5\text{-}C & & CH \\ & Az \quad CH & \end{array}$$

Il passe à la distillation une huile à odeur de nicotine bouillant à 160°, et formant avec l'eau un hydrate en longues aiguilles. Ses sels sont entièrement solubles. Son *chloromercurate* est en petits cristaux grenus. Le rendement de la préparation est assez faible

2° *Éthyldiméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad CH^3 \\ C^2H^5\text{-}C \qquad\qquad C\text{-}CH^3 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de propionamidine, éther méthylacétylacétique et soude caustique. Ce corps forme de longues aiguilles brillantes et soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, assez solubles dans la benzine, très peu solubles dans la ligroïne. Il fond à 165°.

3° *Éthylméthyléthyloxypyrimidine.*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^2H^5\text{-}C \qquad\qquad C\text{-}C^2H^5 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de propionamidine, éther éthylacétylacétique et soude caustique. Il fond à 135°.

4° *Éthylphényloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}C^6H^5 \\ C^2H^5\text{-}C \qquad\qquad CH \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de propionamidine, éther benzoylacétique et soude caustique. Ce corps est très peu soluble dans l'eau, dans l'alcool froid, assez peu soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 238°.

4° Pyrimidines dérivant de la phénylacétamidine. — 1° *Benzylméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C \qquad\qquad CH \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de phénylacétamidine et acétylacétate d'éthyle en présence de soude caustique. Ce corps forme de longs prismes peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, qui fondent à 175°.

2° *Benzyldiméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C \qquad\qquad C\text{-}CH^3 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de phénylacétamidine et éther méthylacétylacétique et soude caustique. Cristaux très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et fondant à 181°.

3° *Benzylméthyléthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C \langle \qquad \rangle C\text{-}C^2H^5 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de phénylacétamidine, éther éthylacétylacétique et soude caustique. Aiguilles très solubles, fondant à 193°,5.

4° *Benzylméthylbenzyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C \langle \qquad \rangle C\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de phénylacétamidine, éther benzylacétylacétique et soude caustique. Aiguilles peu solubles dans l'eau, dans l'alcool froid, très solubles dans ce même dissolvant chaud, et fondant à 192°.

5° *Benzylphényloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}C \langle \qquad \rangle CH \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de phénylacétamidine, éther benzoylacétique et soude caustique. Aiguilles à peine solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool chaud, fondant à 233°.

Pyrimidines dérivant de la benzamidine. — 1° *Phénylméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}C \langle \qquad \rangle CH \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

Chlorhydrate de benzamidine, éther acétylacétique et soude caustique. Ce corps fond à 216°.

2° *Phényldiméthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}C \langle \qquad \rangle C\text{-}CH^3 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

On laisse en contact pendant quinze jours le chlorhydrate de

benzamidine, l'éther méthylacétylacétique et la soude. Ce corps formé de longues aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau chaude, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, les alcalis et les acides minéraux. Il fond à 203°.

3° *Phénylméthyléthyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} \text{Az} \quad \text{C-CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C} \langle \;\; \rangle \text{C-C}^2\text{H}^5 \\ \text{Az} \quad \text{C(OH)} \end{array}$$

Chlorhydrate de benzamidine, éther éthylacétylacétique et soude. Prismes fondant à 167°.

4° *Phénylméthylbenzyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} \text{Az} \quad \text{CH}^3 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C} \langle \;\; \rangle \text{C-CH}^2\text{-C}^6\text{H}^5 \\ \text{Az} \quad \text{C(OH)} \end{array}$$

Chlorhydrate de benzamidine, éther benzylacétylacétique et soude. Aiguilles incolores et brillantes fondant à 243°.

5° *Diphényloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} \text{Az} \quad \text{C-C}^6\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C} \langle \;\; \rangle \text{CH} \\ \text{Az} \quad \text{C(OH)} \end{array}$$

Chlorhydrate de benzamidine et benzoylacétate d'éthyle. Aiguilles microscopiques très solubles dans les acides et les alcalis, fondant à 284°.

Action de l'éther oxalacétique sur les amidines. — On mélange molécules égales de chlorhydrate de phénylacétamidine, d'éther oxalacétique et de lessive de soude; il se forme dès l'addition des premières gouttes de soude un précipité, qui disparaît dans la suite pour faire place à un liquide limpide dont se sépare, au bout de quelque temps, une huile épaisse qui prend un aspect résineux. Au bout de quinze jours, la masse n'a pas cristallisé; on y ajoute alors de la lessive de soude; le liquide redevient limpide, mais ne tarde pas à cristalliser abondamment. Les cristaux qui se forment sont la phénylacétamide. La solution alcaline est ensuite acidifiée avec précaution au moyen de l'acide chlorhydrique; il se précipite une substance colorée en rouge qui, après cristallisation dans l'alcool, se précipite sous forme de petits prismes, à peine solubles dans l'alcool, très solubles dans les alcalis et les acides forts. Ces

cristaux fondent à 230° ; ils constituent l'acide *benzyloxypyrimidinecarbonique* :

$$C^6H^5{-}CH^2{-}C\begin{matrix} \nearrow Az - C{-}CO^2H \searrow \\ \searrow Az = C(OH) \nearrow \end{matrix}CH$$

Acide phényloxypyrimidinecarbonique.

$$C^6H^5{-}C\begin{matrix} \nearrow Az - C{-}CO^2H \searrow \\ \searrow Az = C(OH) \nearrow \end{matrix}CH$$

Chlorhydrate de benzamidine, éther oxalacétique et soude caustique. Il fond à 263°. Il est peu soluble dans l'acétone.

Il se forme en même temps un corps soluble dans l'acétone, qui semble avoir pour constitution :

$$C^6H^5{-}C\begin{matrix} \nearrow AzH{-}CO{-}CH^2{-}CO{-}COOC^2H^5 \\ \searrow AzH \end{matrix}.$$

Ce corps cristallise en courts prismes incolores peu solubles dans l'eau, facilement solubles dans les alcalis, l'acétone et l'alcool, fondant à 180°.

Amide phényloxypyrimidinecarbonique. — Ce corps prend naissance si on abandonne le précédent en solution dans l'ammoniaque. Il cristallise en prismes incolores.

L'auteur se propose de faire réagir les amidines sur les autres acides acétoniques et sur les diacétones. Il a déjà essayé leur action sur le benzile. Il a dissous dans l'alcool étendu en quantité moléculaire du chlorhydrate de benzamidine, du benzile et une lessive de soude. Au bout de quelque temps, on porte le tout au bain-marie et l'on distille quelque temps au réfrigérant ascendant. Il se forme alors une poudre cristalline qu'on filtre et qu'on fait recristalliser dans l'alcool. On obtient de courts prismes transparents, peu solubles dans l'alcool froid, solubles dans le même dissolvant chaud et fondant à 232°. La réaction est la suivante :

$$C^7H^8Az^2 + C^{14}H^{10}O^2 = C^{21}H^{16}Az^2O + H^2O.$$

La constitution du produit doit être :

$$C^6H^5C\begin{matrix} \nearrow AzH{-}CO{-}C^6H^5 \\ | \\ \searrow Az{=}C{-}C^6H^5 \end{matrix} \quad \text{ou} \quad C^6H^5C\begin{matrix} \nearrow Az{-}C(OH){-}C^6H^5 \\ | \\ \searrow Az{=}C{-}C^6H^5 \end{matrix}$$

L. BV.

Une nouvelle série de tricyanures; F. KRAFFT et A. de HANSEN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 805). — *Méthydiphényltricyanure*. — Dans un mélange de 5 parties de benzonitrile

et de 2 parties de chlorure d'acétyle, refroidi à 0°, on fait tomber 2 parties de chlorure d'aluminium. On porte ensuite le mélange à 40 ou 50° pendant six heures au bain-marie, puis douze heures à 70°. Le chlorure d'aluminium se dissout, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le liquide jaune et poisseux qui a pris naissance est alors versé dans l'eau glacée. Au bout de quelque temps, on décante l'eau et on agite le liquide avec de l'éther. On soumet ensuite l'éther à la distillation, en ayant soin d'opérer sous pression réduite dès que le dissolvant a été enlevé. Il passe une masse cristalline blanche vers 220-230°, ce qui correspond à 370° à la pression ordinaire. On purifie le nouveau produit par cristallisation dans l'alcool ou dans la ligroïne. Il se présente en aiguilles incolores fondant à 110°, de composition $C^{16}H^{13}Az^3 = C^3Az^3(C^6H^5)^2CH^3$.

Ce corps est une base très faible ; l'eau décompose ses sels. Le chlorhydrate peut être préparé en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution benzinique de tricyanure : il perd son acide chlorhydrique à 150° en donnant le corps primitif.

Le chloroplatinate forme des cristaux d'un rouge rubis, qui sont décomposés par l'eau.

La densité de vapeur de ce corps a pu être prise dans la vapeur de soufre ; elle correspond à la formule indiquée plus haut.

La potasse n'agit pas sur la nouvelle combinaison ; une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu de trois fois son poids d'eau la dédouble en acide acétique, acide benzoïque et ammoniaque, ce qui conduit les auteurs à proposer la constitution :

$C-C^6H^5$
Az / \\ Az
C^6H^5-C || | $C-CH^3$
Az

Un procédé tout à fait analogue permet d'obtenir :

L'*éthyldiphényltricyanure* par le benzonitrile et le chlorure de propionyle : il fond à 67° et distille à 233-234° sous une pression de 15 millimètres.

Le *propyldiphényltricyanure* par le benzonitrile et le chlorure de butyryle normal : il fond à 78°,5 et bout à 239° sous la pression de 15 millimètres.

L'*hexyldiphényltricyanure* par le benzonitrile et le chlorure d'heptoyle. Il fond à 44° et bout à 265° sous la pression de 15 millimètres.

Le *pentadécyldiphényltricyanure* par le benzonitrile et le chlo-

rure de palmityle. Il fond à 64° et bout à 327-328° sous la pression de 15 millimètres.

Les auteurs pensent que la cyaphénine possède une constitution analogue. L. BV.

Réclamation de priorité pour la découverte des tricyanures normaux (dérivés alcooliques de l'acide tricyanhydrique hypothétique); R. OTTO (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1446). — Cet article est motivé par une communication récente de M. Krafft (voyez la note précédente). L'auteur rappelle que, le premier, il a obtenu en 1887 des dérivés analogues [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **36**, p. 78]. L. BV.

Dérivés de la dicyanophénylhydrazine (IV); **J.-A. BLADIN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 796; *Bull.*, t. **45**, p. 185). — La dicyanophénylhydrazine a pour constitution :

$$\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}Az\text{-}AzH^2 \\ | \\ Az{\equiv}C\text{-}C{=}AzH \end{array}.$$

Elle contient donc encore le groupement AzH^2 qui permet la formation des hydrazides ; elle se combine, en effet, à l'aldéhyde benzoïque.

Benzylidènedicyanophénylhydrazine $\begin{array}{c} C^6H^5\text{-}Az\text{-}Az{=}CH\text{-}C^6H^5 \\ | \\ CAz\text{-}C{=}AzH \end{array}$. — On fait bouillir une solution alcoolique de dicyanophénylhydrazine avec un excès d'aldéhyde benzoïque ; on évapore ensuite l'alcool au bain-marie. Le résidu forme une masse noirâtre et poissouse. On la traite par l'alcool et on l'évapore à sec plusieurs fois pour la débarrasser de l'aldéhyde et de l'acide benzoïque ; il reste une matière cristalline contenant deux corps : l'hydrazide cherché, qui est en aiguilles jaunes et qui fond à 129-129°,5, et un autre corps incolore qui fond à 156-156°,5. On les sépare assez difficilement, mais on y arrive en dissolvant dans la benzine le mélange et précipitant par la ligroïne : l'hydrazide se précipite, tandis que l'autre corps reste dans les eaux-mères.

Dans ces conditions, l'hydrazide se précipite sous forme de petites boules formées de fines aiguilles ; on l'obtient par recristallisation dans l'alcool en prismes d'un jaune clair.

Ce corps est soluble dans l'alcool, la benzine et l'éther, peu soluble dans la ligroïne, insoluble dans l'eau. L'ébullition de sa solution aqueuse avec l'acide chlorhydrique le dédouble avec ré-

génération d'aldéhyde benzoïque. L'oxydation ménagée le transforme en *diphénylcyanotriazol* :

$$\begin{array}{l}C^6H^5\text{-}Az\text{---}Az \\ CAz\text{-}C \quad CH\text{-}C^6H^5 \\ \quad AzH\end{array} + O = H^2O + \begin{array}{l}C^6H^5\text{-}Az\text{---}Az \\ CAz\text{-}C \quad C\text{-}C^6H^5 \\ \quad Az\end{array}$$

Diphénylcyanotriazol.

Diphénylcyanotriazol. — Ce corps, dont nous venons de voir la formation, se forme en même temps que le précédent, et c'est lui qui reste dans les eaux-mères : il diffère du précédent par deux atomes d'hydrogène en moins. Après recristallisation dans l'alcool, il forme des cristaux incolores qui fondent à 156-156°,5.

Cette combinaison prend naissance dans l'oxydation de la précédente, au moyen du chlorure ferrique ou du nitrate d'argent ; le rendement est quantitatif.

Acide diphényltriazolcarbonique

$$\begin{array}{c}AzC^6H^5 \\ CO^2H\text{-}C \qquad Az \\ Az\text{---}C\text{-}C^6H^5\end{array}$$

Cet acide prend facilement naissance quand on fait bouillir pendant quelque temps une solution de diphénylcyanotriazol dans la potasse alcoolique. On évapore l'alcool au bain-marie et on sature la liqueur par l'acide chlorhydrique. Le nouvel acide se précipite sous forme d'une matière insoluble, poisseuse. On le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool.

Cet acide prend aussi naissance quand on traite la benzylidènecyanophénylhydrazine par la potasse alcoolique.

L'acide cristallisé dans l'alcool garde une molécule d'alcool de cristallisation, qu'il ne perd pas à 100°. Il est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther, presque insoluble dans l'eau. Sa combinaison alcoolique fond entre 172 et 182°.

Éthers de l'acide diphényltriazolcarbonique. — L'éther méthylique prend naissance quand on abandonne à la température ordinaire le sel d'argent de l'acide séché à 100° avec un excès d'iodure de méthyle. La température s'élève au commencement de la réaction, que l'on termine en chauffant doucement. On fait recristalliser le nouvel éther dans l'alcool méthylique. Il est en aiguilles incolores fondant à 159°.

L'éther éthylique prend naissance de la même manière ; il fond à 164-165°.

Sels du même acide. — Les sels alcalins sont extrêmement solubles dans l'eau.

Les sels de calcium et de baryum forment des précipités blancs, amorphes.

Le sel d'argent se forme par double décomposition ; il n'est pas attaqué par la lumière solaire.

Le sel cuprique est également amorphe et anhydre ; il est de couleur bleu verdâtre.

Amide. — Ce corps prend naissance quand on fait bouillir pendant une demi-heure une solution alcoolique de cyanodiphényltriazol avec une solution d'eau oxygénée à 3 0/0 et quelques gouttes de potasse. On neutralise par l'acide chlorhydrique, on décompose par l'ammoniaque et on évapore au bain-marie. L'amide forme des cristaux à peu près incolores, qu'on fait recristalliser dans l'alcool. Elle fond à 195-196°.

Diphényltriazol. — Quand on chauffe l'acide diphényltriazolcarbonique au-dessus de son point de fusion, il se fait un vif dégagement d'acide carbonique. Il reste, après refroidissement, une masse vitreuse colorée en jaune. On n'a pu purifier cette substance ni par distillation dans la vapeur d'eau, ni par cristallisation. On peut la précipiter de sa solution benzénique par la ligroïne sous forme d'une résine blanche. C'est une base extrêmement faible. L. BV.

Sur l'oxydation de l'α-pipécoline ; H. BUNZEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1053). — Il résulte des recherches de Schotten et Baum, que quand on remplace, dans la pipéridine, l'hydrogène du groupe AzH par un radical acide, on la transforme en acide δ-amidovalérianique. L'auteur s'est proposé de soumettre à la même expérience l'α-pipécoline. Il a préparé cette pipécoline par la méthode de Ladenburg ; mais il a pu éviter de passer par le dérivé nitrosé, en remarquant que l'α-pipécoline était entraînée par l'alcool quand on distille au bain-marie.

Benzoyl-α-pipécoline $C^6H^{12}AzCO\text{-}C^6H^5$. — 20 grammes d'α-pipécoline sont mis à digérer dans un ballon avec 16 grammes de soude caustique et 16 grammes d'eau ; on y fait tomber par gouttes, et en refroidissant, de 30 à 35 grammes de chlorure de benzoyle. Quand la réaction est terminée, on traite par l'eau et on agite avec l'éther. La solution éthérée est lavée successivement à la soude et à l'acide sulfurique étendu, puis à l'eau pure, et séchée. L'évaporation de l'éther abandonne une huile incolore, qui ne tarde pas à cristalliser. La nouvelle combinaison fond à 44-45°.

Acide benzoyl-δ-amidocaproïque

$$C^6H^5\text{-CO-AzH-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2H.$$

10 grammes de benzoyl-α-pipécoline sont mis en suspension dans 450 grammes d'eau ; on chauffe le mélange au bain-marie et on y fait tomber peu à peu une solution de 32 à 35 grammes de permanganate de potassium dans 450 grammes d'eau. On agite fréquemment ; au bout d'une quinzaine d'heures, la teinte du permanganate a fortement pâli, et on considère la réaction comme terminée. On agite alors le liquide avec de l'éther pour lui enlever la benzoylpipécoline inaltérée, puis on filtre pour se débarrasser du bioxyde de manganèse ; enfin on acidifie la liqueur, et le nouvel acide se précipite :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup CH\text{-}CH^3 \\ Az\text{-CO-}C^6H^5 \end{array} + 2O = \begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ COOH \quad \diagup CH\text{-}CH^3 \\ AzH\text{-CO-}C^6H^5 \end{array}$$

Le nouvel acide cristallise en petites aiguilles qui fondent à 143° et qui, après plusieurs cristallisations dans l'éther acétique, fondent à 148°. Il est insoluble dans l'eau, très soluble dans la plupart des dissolvants neutres, moins soluble dans l'éther acétique.

L'amidogène est placé en δ par rapport au carboxyle. Quand on chauffe cet acide en tube scellé avec de l'acide chlorhydrique à la température de 180°, on le dédouble complètement en acide benzoïque et acide δ-*amidocaproïque*.

Le *sel de zinc* du nouvel acide est caractéristique; il est en aiguilles incolores, qui fondent à 212-213°.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc ; celui de cuivre un précipité bleu verdâtre ; le sel de baryum peut prendre naissance en mettant l'acide en contact avec le carbonate de baryum ; il est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

α'-Oxy-α-pipécoline. — Si on distille l'acide benzoyl-δ-amidocaproïque dans une cornue, la plus grande partie passe vers 165-168°, et il ne reste qu'un peu de charbon. Le produit distillé s'est solidifié dans le col de la cornue, d'où on le retire en le faisant fondre. On le traite par une solution étendue de soude qui dissout l'acide benzoïque formé dans cette réaction, puis on agite avec le chloroforme qui dissout une substance qu'on fait cristalliser, pour la purifier, dans l'éther acétique. Elle est en lamelles inco-

lores fondant à 84° et neutres au tournesol. Ce corps est un anhydride interne qui prend naissance d'après la réaction :

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ CH^2 & & CH^2 \\ COOH & & CH\text{-}CH^3 \\ & C^6H^5\text{-}CO\text{-}AzH & \end{array} = C^6H^5\text{-}CO^2H + \begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CO & & CH\text{-}CH^3 \\ & AzH & \end{array}$$

L. BV.

Sur la prétendue formation de pyridine à l'aide de l'amidoazonaphtaline ; K. BUCHKA et C. SPRAGUE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 826). — Perkin a annoncé, en 1866 (*Bull.*, t. **4**, p. 220), avoir obtenu de la pyridine par la réduction de l'amidoazonaphtaline. Les auteurs ont repris cette expérience; ils ont préparé l'α-amidoazonaphtaline et l'ont réduite en solution alcoolique par l'étain et l'acide chlorhydrique. Ils se sont débarrassés de l'étain par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée est ensuite évaporée rapidement. Les chlorhydrates de naphtylamine et de naphtylènediamine cristallisent; l'ammoniaque et la pyridine, s'il y en a, restent dans l'eau-mère. Cette eau mère est ensuite distillée avec de la soude caustique; on recueille ces bases dans l'acide chlorhydrique; on évapore la solution chlorhydrique à siccité et on la reprend par l'alcool, qui laisse le chlorhydrate d'ammoniaque. On évapore la solution alcoolique, et le résidu est traité par l'acide nitrique fumant et bouillant : les bases de la série de la naphtaline seraient détruites par ce traitement, tandis que la pyridine y résiste parfaitement. On distille encore une fois la liqueur alcalinisée dans la vapeur d'eau; la solution chlorhydrique est évaporée à sec, reprise par l'alcool et additionnée de chlorure de platine; il ne s'est précipité que du chloroplatinate d'ammoniaque, et il ne restait rien dans l'eau-mère. Les auteurs affirment donc qu'il ne se forme pas de pyridine dans cette réaction.

L. BV.

Sur l'acide β-phénylpyridinecarbonique monosulfoné et sur l'acide β-pyridinephénylènecétonesulfonique, produits d'oxydation de l'acide β-naphtoquinoléinesulfonique ; C. IMMERHEISER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 402). — On prépare l'acide β-naphtoquinoléinesulfonique par la méthode de Skraup et Cobenzl (*Bull.*, t. **40**, p. 550), par la glycérine, l'acide sulfurique, l'orthonitrophénol et l'acide β-naphtylaminesulfonique.

Si l'on admet la formule phénanthrénique pour la β-naphtoqui-

noléine, il est probable que l'oxydation de cet acide sulfonique se fera en donnant un acide phénylpyridinecarboné.

Préparation de l'acide β-naphtoquinoléinesulfonique. — On peut, pour cette préparation, se servir d'un acide β-naphtylaminesulfonique qui a été fourni à l'auteur par la *Badische Anilin und Soda-fabrik*. L'acide β-naphtylaminesulfonique brut de cette maison est un mélange de quatre isomères, que l'on peut séparer en se servant des solubilités différentes de leurs sels de sodium dans l'alcool à 96° et de leurs sels de baryum dans l'eau.

Finalement on obtient un acide qui cristallise en petites aiguilles incolores, extrêmement peu solubles dans l'eau, dont le sel de sodium est à peu près insoluble dans l'alcool et dont le sel de baryum cristallise dans l'eau en beaux prismes. Les solutions très étendues de cet acide, comme de ses sels, possèdent une fluorescence bleue. Cet acide est l'acide β-naphtylamine-α-sulfonique, qui a été décrit par Forsling (*Bull.*, t. 47, p. 443). Son sel de baryum cristallise avec 4 molécules d'eau.

La transformation de cet acide en acide naphtoquinoléine sulfonique se fait sans difficulté.

SO^3H AzH^2

Acide β-naphtylamine-α-sulfonique.

SO^3H Az

Acide β-naphtoquinoléinesulfonique.

Acide β-phénylpyridinedicarboniqne monosulfoné. — Cet acide se prépare par oxydation, au moyen du permanganate, de l'acide β-naphtoquinoléinesulfonique. La réaction est la suivante :

CO^2H CO^2H

Az $+ O^4 =$ Az

SO^3H SO^3H

On neutralise 5 grammes d'acide β-naphtoquinoléinesulfonique avec une lessive de potasse, et l'on étend à 500 centimètres cubes. On ajoute un peu plus que la quantité calculée de permanganate ($5^{gr},8$) en solution à 1/2 0/0. La décoloration du permanganate se fait rapidement ; on enlève l'excès avec quelques gouttes d'alcool. On filtre pour se débarrasser du précipité de bioxyde de manganèse, qu'on fait bouillir quelque temps avec de l'eau pour le laver

complètement ; la liqueur filtrée est ensuite acidulée jusqu'à neutralité, puis évaporée au bain-marie. On reprend par l'alcool, qui dissout le sel organique en laissant le sulfate de potasse ; on distille ensuite la solution alcoolique ; on dissout le résidu dans l'eau, et on le décompose par l'acide sulfurique étendu ; par concentration de la solution, il se dépose des croûtes cristallines jaunes, qui constituent le nouvel acide. On les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau. Cet acide est, à l'état de pureté, en aiguilles incolores, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude ; il est presque insoluble dans l'alcool absolu, un peu plus soluble dans l'alcool étendu ; il est peu soluble dans l'éther, la benzine et les autres dissolvants neutres.

1 gramme de cet acide, neutralisé par l'ammoniaque et dissous dans 50 grammes d'eau, fournit une solution donnant un précipité blanc, caséeux par le *nitrate d'argent ;* avec le *chlorure de baryum*, rien ; avec le *chlorure de calcium*, rien ; avec le *sulfate ferreux*, une coloration rouge qui passe au jaune par un excès ; avec le *chlorure ferrique*, des aiguilles de couleur jaune ; avec les *sulfates de nickel et de cobalt*, rien ; avec le *sous-acétate de plomb*, des aiguilles blanches, après un repos prolongé ; avec l'*acétate de plomb*, un précipité blanc ; avec l'*acétate de cuivre*, rien.

Son *sel de potassium* $C^{13}H^{6}K^{3}AzSO^{7}$ est anhydre ; il est insoluble dans l'alcool absolu.

Le *sel de baryum* a pour composition

$$2[(C^{13}H^{6}AzSO^{7})^{2}Ba^{3}] + C^{13}H^{9}AzSO^{7}.$$

Le *sel d'argent* $C^{13}H^{6}Ag^{3}AzSO^{7}$ est un précipité blanc ; le *sel de plomb* a pour formule $(C^{13}H^{6}AzSO^{7})^{2}Pb^{3} + Pb(OH)^{2}$.

Acide β-pyridinephénylènecétonesulfoné. — Cet acide prend naissance aux dépens du précédent d'après l'équation suivante :

COOH
COOH
Az
SO³H

$$= CO^{2} + H^{2}O +$$

CO
Az
SO³H

On dissout 5 grammes de β-naphtoquinoléinesulfonate de potassium dans un peu d'eau, et on y ajoute 250 centimètres cubes de lessive de potasse à 20 0/0. On ajoute alors une solution à 1/2 0/0 de permanganate de potassium. L'opération, commencée à froid, est terminée au bain-marie ; on neutralise ensuite la li-

queur, on la filtre, et on termine l'opération comme pour la préparation de l'acide phénylpyridinedicarbonique monosulfoné. Le rendement est de 80 0/0. Cet acide cristallise dans l'eau sous forme de lamelles incolores, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude. L'alcool et l'éther ne le dissolvent que fort peu.

1 gramme de cet acide, neutralisé par l'ammoniaque et dissous dans 50 centimètres cubes d'eau, donne :

Avec le *chlorure de baryum*, un précipité cristallin ; avec le *chlorure de calcium*, des aiguilles qui se déposent lentement ; avec le *sulfate ferreux*, rien ; avec le *chlorure ferrique*, rien ; avec le *sulfate de nickel*, un précipité cristallin vert ; avec le *nitrate de cobalt*, une coloration brune ; avec le *sous-acétate de plomb*, un précipité cristallin jaune clair ; avec le *sulfate de cuivre*, un précipité vert cristallin, après une vive agitation ; avec le *nitrate mercureux*, un précipité jaune ; avec le *chlorure mercurique*, un précipité jaune ; avec le *carbonate de sodium*, un précipité jaune.

Le *sel de potassium* de cet acide cristallise en longues aiguilles contenant une molécule d'eau.

Le *sel de baryum* a pour formule $(C^{12}H^{6}AzSO^{4})^{2}Ba + 2H^{2}O$.

Le *sel d'argent* contient une molécule d'eau.

Le *sel de plomb* a pour formule $(C^{12}H^{6}AzSO^{4})^{2}Pb + 3H^{2}O$. Il cristallise dans l'eau chaude en belles aiguilles jaunes.

La solution bouillante de cet acide, traitée par le chlorhydrate de phénylhydrazine, donne de petites aiguilles, fondant à 295° et constituant une *hydrazone*.

L'oxime de cet acide se prépare très facilement ; il se décompose à 290° en se charbonnant. L. BV.

Recherches sur la méta-amidoquinaldine; GERDEISSEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 244). — Döbner et de Miller ont obtenu (*Bull.*, t. **44**, p. 394), en faisant réagir sur la quinaldine l'acide nitrique concentré, deux mononitroquinaldines isomères, l'ortho- et la métanitroquinaldine; les mêmes combinaisons ont été obtenues en appliquant la méthode de Skraup à l'orthonitro-aniline et à la métanitro-aniline.

On s'est demandé si le composé méta ne serait pas dans la position ana, ce qui s'expliquerait aussi bien par la synthèse au moyen de la métanitraniline. L'auteur s'est proposé de résoudre la question de la manière suivante : une fois le composé nitré réduit, on lui appliquera la méthode de Skraup. Un dérivé dans la position

ana ne peut donner qu'un seul corps ; un dérivé méta peut donner deux isomères.

AzH² ... CH³ ... Az ne peut donner que Az ... CH³ ... Az

AzH² ... CH³ ... Az peut donner ... CH³ ... Az ... Az et Az ... CH³ ... Az

Préparation de l'ortho- et de la méta-amidoquinaldine.—L'auteur a amélioré, au point de vue du rendement, le procédé de Döbner et de Miller pour la préparation de ces deux corps.

Il prépare le nitrate de quinaldine pur et sec en abandonnant, dans le vide sur l'acide sulfurique, la solution aqueuse de ce sel. 100 grammes de nitrate sec sont introduits peu à peu dans dix fois leur poids d'acide sulfurique fumant; après l'avoir laissé digérer une demi-heure, on étend la liqueur de 3 litres d'eau et on neutralise partiellement avec de la soude solide : on filtre alors pour se débarrasser d'un peu de matière résineuse. L'orthonitroquinaldine est presque insoluble dans l'eau légèrement acidulée, tandis que le dérivé méta y est soluble; on neutralise donc presque exactement la liqueur et l'on filtre. L'orthonitroquinaldine reste sur le filtre, sous forme de fines aiguilles jaunes; on sature ensuite complètement et l'on filtre à nouveau après refroidissement. On obtient ainsi 37 grammes d'ortho et 56 grammes de métranitroquinaldine.

On réduit l'orthonitroquinaldine et son dérivé amidé en suivant la méthode de Döbner et de Miller (*loc. cit.*); le rendement est quantitatif.

Condensation de la méta-amidoquinaldine avec la glycérine et l'acide sulfurique.—100 grammes de méta-amidoquinaldine sont mélangés, dans un ballon à long col, avec 320 grammes de glycérine et 75 grammes d'orthonitrophénol; on y ajoute ensuite peu à peu 270 grammes d'acide sulfurique fumant. La réaction se produit avec un vif échauffement du liquide; on la termine en faisant bouillir le mélange à feu nu pendant deux heures. On étend, après refroidissement, le liquide de 2 litres d'eau; on filtre pour se débarrasser d'un peu de résine brune, et l'on distille dans la vapeur d'eau,

pour se débarrasser de l'excès de nitrophénol. On sature ensuite par la soude; il se précipite une résine que l'on lave à l'eau et qu'on sèche sur du papier à filtrer. La liqueur filtrée est épuisée avec de la benzine qui extrait un peu de base. On fait bouillir cette résine avec de la benzine, on en extrait une huile épaisse qui se solidifie avec peine. Le mieux est de la transformer en chlorhydrate et de laver ce chlorhydrate par l'alcool pur. Ce sel est ensuite dissous dans l'eau, décomposé par l'ammoniaque et épuisé à la benzine. La solution benzinique est séchée à la potasse caustique et distillée. Après le départ de la benzine, le résidu distille et la portion distillée ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux contiennent deux bases, que l'on peut séparer aisément, car l'une est soluble dans l'éther froid, tandis que l'autre ne s'y dissout pas.

La *base soluble dans l'éther*, après transformation en chlorhydrate, cristallisation de ce chlorhydrate dans l'alcool bouillant, décomposition du chlorhydrate par l'ammoniaque, forme des cristaux blancs, qui sont hydratés et fondent à 49-50°. Exposés sur l'acide sulfurique, ces cristaux perdent leur eau et fondent ensuite à 64-65°. Cette base est soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'eau ammoniacale froide, très soluble même à froid dans l'alcool tant aqueux qu'absolu; elle se dissout à peine dans l'éther de pétrole froid, mais abondamment dans le même dissolvant bouillant; enfin, elle est très soluble dans la benzine. Elle bout au-dessus de 360° et est à peine volatile dans la vapeur d'eau.

Son *hydrate* a pour formule $C^{13}H^{10}Az^2 + 3H^2O$.

Le *chlorhydrate* forme une masse soyeuse, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude, très peu soluble dans l'alcool absolu froid, insoluble dans l'éther.

Le *sulfate* forme de fines aiguilles soyeuses.

Le *picrate* fond à 216-217°.

Le *chromate* est un précipité rouge, cristallisant dans l'eau bouillante.

L'*iodéthylate* forme des cristaux brillants, solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le chloroplatinate du chloréthylate forme des cristaux orangés.

La *base insoluble dans l'éther* se trouve au moment de sa séparation quelque peu colorée en gris. On la fait cristalliser dans l'alcool étendu, où elle forme des amas d'aiguilles blanches, groupées concentriquement. Ces aiguilles, qui contiennent de l'eau après dessiccation à l'air, fondent à 81-82°. Elles ne s'effleurissent que

sur l'acide sulfurique; la base déshydratée forme une poudre blanche fondant à 108-109°, très soluble dans l'alcool et la benzine chauds, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole. Elle distille sans décomposition.

Son *hydrate* a pour formule $C^{13}H^{10}Az^2 + 4H^2O$.

Cette seconde base est obtenue en quantité de beaucoup inférieure à la première. Il n'en est pas moins établi, d'une manière absolue, que la condensation de l'amidoquinaldine donne naissance à deux bases isomères, et, par suite, que cette amidoquinaldine est la *méta-amidoquinaldine.*

Il reste à établir quelle base a pour formule

et laquelle a pour constitution

Oxydation de la base soluble dans l'éther. — On met en suspension 10 grammes de la base dans un demi-litre d'eau, on y ajoute 9 grammes d'acide sulfurique concentré, on étend d'un litre d'eau et on ajoute peu à peu une solution de 24 grammes de permanganate dans un demi-litre d'eau. Quand la réaction est terminée, on fait bouillir avec une lessive de soude étendue pour se débarrasser du bioxyde de manganèse, on acidifie la liqueur avec de l'acide nitrique et l'on traite par le nitrate d'argent. Il se dépose un sel d'argent qui ne tarde pas à brunir, qu'on met en suspension dans l'eau et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution, filtrée bouillante, abandonne de 5 à 6 décigrammes de cristaux, constituant un acide qui fond à 208-209°; vers 210°, cet acide se décompose en perdant de l'acide carbonique. Cet acide cristallise avec 1 molécule d'eau; il a pour composition celle de la base primitive avec CO^2H au lieu de CH^3.

Distillation du nouvel acide. — 2 grammes de cet acide sont chauffés au bain d'acide sulfurique; quand l'acide carbonique a cessé de se dégager, on dissout le résidu brun dans l'acide sulfurique étendu, on filtre et on traite par le bichromate de potassium; par concentration, on obtient de belles aiguilles rouges constituant le chromate de phénanthroline de Skraup.

La base extraite de ce chromate fond à 65°; séchée sur l'acide sulfurique, elle fond à 78°. Enfin son picrate fond à 238°. Elle est bien identique à la phénanthroline de Skraup.

La base soluble dans l'éther est donc une *méthylphénanthroline;*

en même temps la constitution de la base insoluble dans l'éther se trouve fixée.

Condensation de l'ortho-amidoquinaldine. — Cette condensation se fait d'une manière toute semblable à celle du dérivé méta. Elle ne donne qu'une seule base qui fond à 58°, et après dessiccation, à 75-76°. Son hydrate a pour formule $C^{13}H^{10}Az^2 + 2H^2O$. Cette base est très soluble dans l'eau alcalinisée, peu soluble dans l'eau pure, assez soluble dans la benzine froide et dans l'acide acétique, très soluble dans le chloroforme, la benzine bouillante, peu soluble dans l'éther, encore moins soluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole. L. BV.

Sur la β-naphtoquinaldine; F. SEITZ (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 254). — Döbner et de Miller ont décrit (*Bull.*, t. **44**, p. 398) une β-naphtoquinaldine différente de celle qui a été préparée par Knorr (*Bull.*, t. **44**, p. 560). On a reconnu depuis que la quinaldine de Knorr était une lépidine; mais par la méthode de Döbner et de Miller (β-naphtylamine et paraldéhyde), il peut prendre naissance deux combinaisons isomères, se rapprochant par la forme de leur noyau, soit de l'anthracène, soit du phénanthrène. C'est dans le but de décider auquel de ces noyaux appartenait le corps de Döbner et de Miller que l'auteur a entrepris ses recherches.

En partant de 100 grammes de β-naphtylamine, on obtient 70 grammes de β-naphtoquinaldine pure, qui fond à 82°.

Le *chlorhydrate* a pour formule $C^{14}H^{11}Az.HCl + 2H^2O$. Il est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

Le *nitrate* $C^{14}H^{11}Az.AzO^3H + H^2O$ forme de fines aiguilles blanches, que le contact de l'air colore en rose et que l'eau dissout abondamment.

Le *sulfate* $C^{14}H^{11}Az.SO^4H^2 + 2H^2O$ cristallise en aiguilles extrêmement fines; il est peu soluble dans l'eau froide et très soluble dans l'eau chaude; l'acide chlorhydrique produit un précipité dans une solution froide du sulfate.

Le *picrate* est anhydre; il prend naissance quand on mélange les solutions alcooliques de ses deux composants. Il est à peu près insoluble dans l'eau froide, très peu soluble à chaud. L'acide acétique l'abandonne en cristaux fondant à 220-221°.

L'*iodométhylate* peut être obtenu en chauffant à 110° en tube scellé le mélange de base et d'iodure de méthyle. Il fond en se décomposant à 214-217°.

Nitration de la β-naphtoquinaldine. — Döbner et de Miller

ont transformé la quinaldine en mononitroquinaldine par l'action d'un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré. Ce procédé ne réussit pas avec la β-naphtoquinaldine. On obtient un mélange de quatre corps, dont deux sont solubles dans l'alcool et deux insolubles.

Les deux premiers peuvent être séparés par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable. Ce sont deux dérivés dinitrés fondant respectivement à 226-227 et à 250°.

Les deux combinaisons insolubles dans l'alcool peuvent également être séparées par l'acide acétique bouillant. Le moins soluble est un dérivé tétranitré qui fond à 277°; celui qui reste dans les eaux-mères forme des aiguilles orangées, qui, exposées à l'air, ne tardent pas à perdre leur couleur et leur éclat, et deviennent presque blanches; elles fondent à 230°. C'est un dérivé dinitré.

Oxydation de la β-naphtoquinaldine. — La β-naphtoquinaldine a l'une des deux formules :

I. Az CH^3

II. CH^3 Az

Le traitement par l'acide chromique en solution sulfurique n'oxyde pas la base ou la détruit complètement. Le permanganate agit de manière différente.

On met 10 grammes de la base en suspension dans un litre et demi d'eau et on y ajoute 10 grammes d'acide sulfurique concentré : la base se dissout. A la solution froide, on ajoute peu à peu une solution de 30 grammes de permanganate de potassium dans 500 centimètres cubes d'eau. Le permanganate se décolore, et il se dégage abondamment de l'acide carbonique. On filtre pour se débarrasser du bioxyde de manganèse, on neutralise par le carbonate de potassium la liqueur filtrée et on l'évapore à sec. Le résidu salin est traité par l'alcool froid, qui lui enlève un peu de base inaltérée, un peu d'acide orthophtalique; on fait ensuite bouillir le reste avec un peu d'eau dans laquelle se dissout le sulfate de potassium, tandis qu'une poudre d'un gris brun reste en suspension. Celle-ci est le sel manganeux de l'acide organique. On le dissout dans l'acide sulfurique étendu, et l'on précipite le manganèse par le carbonate de potassium. On neutralise alors par

un acide, et comme les acides minéraux ne produisent pas de précipité dans la liqueur, on y ajoute du sulfate de zinc qui précipite un sel de zinc, qu'on filtre et qu'on décompose par l'hydrogène sulfuré. On filtre alors la solution pour se débarrasser du sulfure de zinc, et on évapore en partie cette solution au bain-marie; par refroidissement, il se dépose des aiguilles brillantes, qui fondent à 201° avec un abondant dégagement d'acide carbonique.

Le nouvel acide est très peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante. Sa solution aqueuse ne donne rien avec le chlorure ferrique; elle se colore en jaune citron par le sulfate ferreux.

Cet acide a pour formule $C^{14}H^{11}AzO^4 + H^2O$.

Cette oxydation ressemble beaucoup à celle de la β-naphtoquinoléine que Skraup et Cobenzl (*Bull.*, t. 40, p. 551) ont transformée en acide β-phénylpyridine-dicarbonique

CO^2H
CO^2H
Az

Cela permet de supposer que la formule phénanthrénique est la bonne et que le nouvel acide est un acide *carboxyphénylpicolique*

CO^2H
CO^2H
Az
CH^3

Cette supposition est d'ailleurs confirmée par la présence, dans le précipité de bioxyde de manganèse, d'un acide *naphtoquinoléinecarbonique* dont nous parlerons plus loin.

Le sel neutre de *sodium* de l'acide carboxyphénylpicolique est fort peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'eau chaude.

Le sel de *zinc* est un précipité blanc aussi insoluble à froid qu'à chaud.

Le sel de *cuivre* est un précipité bleu verdâtre contenant une molécule et demie d'eau.

Acide naphtoquinoléinecarbonique. — On l'extrait en faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool le précipité de bioxyde

de manganèse. 50 grammes de base donnent de 23 à 25 grammes de cet acide à l'état brut, tandis que le rendement de l'acide précédent est extrêmement faible.

On purifie l'acide β-naphtoquinoléinecarbonique en faisant cristalliser son sel de sodium. L'acide fond en se décomposant à 187°, il est presque insoluble dans l'eau froide comme dans l'eau bouillante, peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans le même dissolvant chaud, d'où il cristallise en petites aiguilles. Il a pour formule $C^{14}H^9AzO^2$.

Le sel de *baryum* est un précipité blanc $(C^{14}H^8AzO^2)^2Ba + 4H^2O$.

Le sel de *cuivre* un précipité brut amorphe

$$(C^{14}H^8AzO^2)^2Cu + 1,5H^2O.$$

Cet acide se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, qui le transforme en un chlorhydrate aisément dissociable par l'eau et l'alcool.

Le chloroplatinate $(C^{14}H^9AzO^2.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ est en fines aiguilles jaunes facilement cristallisables.

Distillation de l'acide naphtoquinoléine-carbonique. — 2 grammes de ces acides sont chauffés au bain d'acide sulfurique à 190-200° ; la masse fond et dégage de l'acide carbonique ; quand le dégagement est terminé, on le dissout dans l'alcool et on l'y fait cristalliser. On obtient une base identique avec la β-naphtoquinoléine de Skraup et Cobenzl. Elle fond à 90° et possède l'odeur de l'acétophénone.

Trichloroxy-éthylidène-β-naphtoquinaldine :

Az
$C-CH^2-CH(OH)-CCl^3$

De Miller et Spady ont obtenu une combinaison nouvelle en faisant réagir le chloral sur la quinaldine (*Bull.*, t. 46, p. 768). L'auteur a tenté de reproduire cette réaction avec la β naphtoquinaldine. On mélange les deux réactifs en proportions moléculaires à froid (on emploie du chloral anhydre) ; le mélange s'échauffe et, au bout de quelque temps, le produit de condensation se dépose. On chauffe quatre à cinq heures au bain-marie pour terminer la réaction. Il se forme par refroidissement une masse d'un gris noir, bien cristallisé ; on la purifie par une nouvelle cristallisation : elle forme alors des rhomboèdres incolores fondant à 185°. Elle est in-

soluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, presque insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, même bouillant. Son meilleur dissolvant est la benzine bouillante.

On n'a pas réussi à transformer cette combinaison en acide *β-naphtoquinoléine-α-acrylique*. L. BV.

Sur la Py-αβ-diméthylquinoléine ; G. ROHDE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 267). — Dans un précédent mémoire (*Bull.*, t. **49**, p. 47), l'auteur a indiqué la formation de cette base.

Quand on l'oxyde en solution sulfurique par l'acide chromique, on la transforme en acide *monométhylquinoléine-carbonique*, qui fond à 234°. Si on chauffe cet acide au bain d'acide sulfurique, il perd de l'acide carbonique et se transforme en quinaldine. Cet acide est donc l'acide *α-méthylquinoléine-β-carbonique* et la base primitive l'*αβ-diméthylquinoléine*. L'auteur s'est proposé d'examiner laquelle des deux constitutions suivantes pouvait avoir cette base.

CH CH
CH C C-CH^3
CH C C-CH^3
CH Az

ou

CH CH
CH C C-CH^3
CH C C-CH^3
CH Az

En admettant la première de ces formules, l'auteur espérait pouvoir transformer cette base en composés acridiques par l'action des α-diacétones.

Le benzile réagit en effet sur l'αβ-diméthylquinoléine quand on abandonne le mélange de ces deux corps pendant vingt-quatre heures à une température voisine de 100°. On pouvait espérer avoir fait la diphénylacridine

CH CH CH
CH C C C-C^6H^5
CH C C C-C^6H^5
CH Az CH

mais l'analyse a démontré qu'il ne s'était fait qu'une molécule d'eau dans la réaction ; le nouveau corps doit donc avoir pour constitution :

C-CH^3 CO-C^6H^5
C-CH=C-C^6H^5
Az

L'élimination des deux molécules d'eau n'a pu être obtenue en variant les conditions de l'expérience.

L'αβ-diméthylquinoléine bout à 261° à la pression de 729 millimètres (non corrigé); elle cristallise dans le système rhombique.

Son *chloroplatinate* noircit vers 230° et se décompose complètement à 280° sans avoir fondu.

Le *picrate* fond à 225°.

Le *chromate* cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles orangées; il se décompose à 185°.

Le *chlorhydrate* a pour formule $C^{11}H^{11}Az.HCl + 2H^2O$; il est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfate* cristallise avec une molécule d'eau; il est peu soluble dans l'alcool et fond à 235°.

Le *nitrate* est anhydre et très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

L'*iodométhylate* cristallise aisément dans l'eau et dans l'alcool et fond à 218° en un liquide d'un rouge rubis. L. BV.

Sur l'acide métaquinaldine-acrylique et l'aldéhyde métaquinaldique; F. ECKHART (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 271). — *Préparation de l'acide métaquinaldine-acrylique.*— On chauffe à 150° un mélange de 60 grammes de chlorhydrate d'acide métamidocinnamique, 45 grammes de paraldéhyde et 300 grammes d'acide chlorhydrique concentré. On traite ensuite le produit par l'eau, on le débarrasse d'un peu de matière résineuse et on évapore jusqu'à cristallisation. Par refroidissement, il se précipite un produit cristallisé et coloré en brun (le rendement en produit brut est de 60 0/0).

Pour extraire l'acide libre du chlorhydrate brut, on dissout ce dernier dans l'eau et on y ajoute une solution d'acétate de sodium ; il se précipite une masse résineuse, dont on se débarrasse par la filtration; l'évaporation spontanée du liquide permet d'obtenir l'acide libre légèrement coloré en rouge; on le fait cristalliser dans l'alcool avec traitement par le noir animal. On l'obtient en cristaux incolores fondant à 246°.

Cet acide présente une réaction nettement acide; il se dissout beaucoup plus facilement dans les alcalis que dans les acides; il est peu soluble dans l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, la ligroïne, il est plus soluble dans l'alcool, la benzine et l'acétone. Quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se décompose en grande partie ; il se sublime, en petite quantité, de fines aiguilles fondant à 223°.

Acide métaquinaldine-acrylique isomère.— Cet acide se combine avec une demi-molécule d'alcool pour donner des cristaux fondant

à 204° ; avec l'eau il forme un hydrate qui fond à 184° et contient une molécule d'eau; anhydre, il fond à 246°.

Le *chlorhydrate* d'acide métaquinaldine-acrylique se dissocie aisément; il cristallise avec une molécule d'eau; le *nitrate* est en aiguilles soyeuses; le *chromate* forme des aiguilles orangées. Le *chloroplatinate* cristallise avec 2 molécules d'eau; le *picrate* fond à 150-152°; il contient une molécule d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc cristallin; l'auteur a obtenu deux sels, contenant 2 et 4 molécules d'eau.

Le sel de *calcium* cristallise avec une molécule et demie d'eau.

L'auteur donne ensuite un tableau très complet de toutes les réactions analytiques du nouvel acide.

Préparation de l'aldéhyde métaquinaldique. — On dissout 10 grammes de chlorhydrate d'acide métaquinaldine-acrylique dans le carbonate de sodium; on étend de 500 grammes d'eau et l'on agite avec 250 grammes de benzine. On refroidit ensuite à 0° et l'on ajoute, par petites portions, une solution aqueuse de 10 grammes de permanganate de potassium à 6 0/0. On abandonne ensuite le mélange à lui-même pendant douze heures. On décante la solution benzénique après filtration et on l'évapore; on obtient une huile qui se solidifie et qu'on fait recristalliser dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi l'aldéhyde cherchée avec un rendement de 20 0/0.

On peut purifier l'*aldéhyde métaquinaldique* au moyen de la distillation dans la vapeur d'eau. Elle forme à l'état de pureté de fins cristaux soyeux fondant à 73°. Les cristaux contiennent une molécule et demie d'eau de cristallisation.

Le *chlorhydrate* de cet aldéhyde cristallise en aiguilles anhydres, faiblement colorées en jaune.

Le *picrate* est anhydre et se dissocie entre 100 et 110°.

Le *chloroplatinate* fond à 211°.

Préparation de produits de condensation entre l'aldéhyde quinaldique et la quinaldine. — On mélange molécules égales des deux corps, on y ajoute un peu de chlorure de zinc et l'on chauffe à 150° pendant deux heures. On distille le produit dans la vapeur d'eau pour enlever les deux corps inaltérés; il reste une résine rouge fondant à 69°, donnant un picrate et un chloroplatinate amorphes.

Hydrazine de l'aldéhyde quinaldique. — Cette combinaison se sépare à l'état de chlorhydrate, sous forme de longs cristaux déliés de couleur rouge, par le refroidissement d'un mélange de deux

solutions bouillantes de chlorhydrate de l'aldéhyde et de chlorhydrate de phénylhydrazine.

Le *sulfate* de l'hydrazine peut être préparé d'une manière analogue; il a pour formule $4(C^{17}H^{15}Az^{3}) + 3SO^{4}H^{2} + 9H^{2}O$.

Oxydation de l'aldéhyde métaquinaldique. — Cette oxydation peut se faire par le nitrate d'argent en solution ammoniacale; elle donne un *acide quinaldinecarbonique* qui fond à 285°.

Oxydation de l'acide métaquinaldine-carbonique. — Cette oxydation peut se faire par le bichromate de potasse en solution sulfurique. Faite dans le but d'obtenir un acide méta-α-quinoléinedicarbonique, elle n'a pas abouti.

Action du chloral sur l'acide quinaldine-acrylique.—On chauffe au bain-marie 10 grammes d'acide métaquin-aldineacrylique avec 35 grammes de chloral anhydre. Au bout de quelques heures, le contenu du ballon devient entièrement solide. On lave à l'alcool froid, qui enlève une résine noire, et il reste des aiguilles jaune clair, qui constituent le chlorhydrate du produit de condensation attendu. On extrait le produit trichloré lui-même de la solution alcoolique : il forme des cristaux incolores fondant à 201°.

Le *chlorhydrate* de ce produit fond au-dessus de 300°.

Préparation de l'acide α-métaquinoléine-diacrylique. — On dissout 9 grammes de chlorhydrate du produit trichloré dans 10 grammes de carbonate de sodium, on étend de 110 centimètres cubes d'eau et l'on chauffe au bain-marie pendant trois heures. On obtient un acide insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui possède à peu près la composition attendue et qui fond au-dessus de 300°. L. BV.

Condensation de l'aldéhyde paranitrobenzoïque avec la quinaldine; W. BULACH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 285). — L'auteur a déjà décrit (*Bull.*, t. **49**, p. 42) un corps qui fond à 276°, de constitution.

$$C^9H^6Az\text{—}C\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^6H^4\text{-}C\text{-}AzO^2$$

C-CH²-CHOH-C … C-AzO² … Az

Amidobenzylidènequinaldine. — La combinaison amidée correspondante peut être obtenue par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. Il se forme un chlorostannate rouge et insoluble, qu'on décompose par la soude bouillante. La nouvelle …e se précipite en flocons jaunes, qu'on fait cristalliser dans

l'alcool aqueux. On obtient ainsi des aiguilles jaunes, qui rougissent au contact de l'air et fondent à 171-173°.

Paroxybenzylidènequinaldine

OH
C-CH=CH-C
Az

On transforme le dérivé amidé en diazoïque, que l'on fait bouillir avec de l'eau. La combinaison diazoïque intermédiaire donne avec l'acide β-naphtoldisulfonique une matière colorante, qui teint la soie en un beau rouge cuivré. A l'état de pureté, la paroxybenzylidènequinaldine forme des cristaux jaunes qui fondent à 254-255°.

La base amidée, chauffée au réfrigérant ascendant avec de l'anhydride acétique, se transforme en un dérivé acétylé, soluble dans l'alcool et la ligroïne, qui fond à 194°.

Éthylènediquinoléine

Az
C-CH=CH-C
Az

20 grammes de paramidobenzylidènequinaldine sont additionnés de 70 grammes de glycérine, de 30 grammes d'acide sulfurique concentré et de 14 grammes d'orthonitrophénol. On chauffe le mélange au bain de sable et on le fait bouillir au réfrigérant ascendant une à deux heures. On étend d'eau, on sature par la soude graduellement ; on filtre le premier précipité formant une résine noire : puis on sature complètement par la soude. On filtre le précipité et on le fait bouillir en solution benzinique avec du noir animal. On obtient finalement des aiguilles blanches fondant à 146-147°, constituant la combinaison cherchée.

Cette *éthylène-diquinoléine* forme avec le brome un produit d'addition qui, après une cristallisation dans l'alcool, fond au-dessus de 300°.

Ce dernier, traité par l'acide iodhydrique, est réduit en un *diquinoléinéthane* qui fond à 106°,5.

Éthylènequinoléinequinaldine. — On applique à l'amidobenzylidènequinaldine la méthode de Döbner et de Miller (paraldéhyde et acide chlorhydrique). On obtient des cristaux incolores, rougissant à l'air, qui fondent à 157°,5.

Réduction de dérivés de la quinoléine; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 353). — Jusqu'ici les tentatives de réduction des dérivés de la quinoléine n'ont réussi qu'à donner des dérivés tétrahydrogénés; il y avait cependant intérêt à pousser plus loin cette réduction. On prépare la tétrahydroquinoléine par l'étain et l'acide chlorhydrique; cette base, soumise à la réduction par le sodium et l'alcool amylique bouillant, est retrouvée après l'opération complètement inaltérée.

Il n'en est pas de même des naphtoquinoléines. La β-*naphtoquinoléine* donne deux dérivés octohydrogénés isomères, possédant sans doute les constitutions suivantes :

Fond à 91°. Fond à 60°.

L'α-*naphtoquinoléine*, traitée de même, ne donne qu'un seul octohydrure

L'α-phényl-α-naphtoquinoléine de Döbner et Kuntze [*Bull.* (3), t. **2**, p. 569] a été soumise à la même réduction; on n'a pas pu l'hydrogéner plus profondément que par l'étain et l'acide chlorhydrique. L'auteur explique ce fait par la présence du groupe phényle, électronégatif.

Des recherches semblables sont entreprises sur les naphtoquinaldines et naphtindols. L. BV.

Sur la paradiamidodiphénylpipérazine et sa transformation en matières colorantes; E. LELLMANN et **C. SCHLEICH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1387). — L'année dernière, Lellmann et Geller ont annoncé [*Bull.* (3), t. **1**, p. 134] que la paramidophénylpipéridine donnait des matières colorantes, comme le fait la paramidodiméthylaniline. Les auteurs

ont entrepris la même recherche sur la paradiamidodiphénylpipérazine

$$AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az{<}{}^{CH^2\text{-}CH^2}_{CH^2\text{-}CH^2}{>}Az\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2,$$

qui a été obtenue autrefois par Morley [*Bull.* (3), t. **24**, p. 413].

On chauffe 100 grammes d'aniline avec un peu plus de bromure d'éthylène ; la réaction, qui est assez vive, se fait au bain-marie; tout à coup le liquide se solidifie. On ajoute alors 110 grammes de bromure d'éthylène et l'on chauffe le ballon muni d'un réfrigérant ascendant à 130-140° au bain d'air. Puis on fait tomber goutte à goutte dans le ballon une solution de potasse très concentrée, en quantité suffisante pour déplacer tout le brome. Quand on a chauffé plusieurs heures, le contenu du ballon devient entièrement solide. Après refroidissement, on lave le produit à l'eau pour le débarrasser du bromure de potassium; on se débarrasse ensuite de l'excès de bromure d'éthylène par une distillation dans la vapeur d'eau. On obtient de cette manière de 90 à 100 grammes de diphénylpipérazine pour 100 grammes d'aniline.

La nouvelle base est ensuite paranitrosée par le procédé de Morley (*loc. cit.*), puis réduite au moyen du chlorure stanneux. On obtient la diamidodiphénylpipérazine à l'état de chlorhydrate de formule

$$C^{16}H^{20}Az^4,4HCl + 4H^2O.$$

Ce chlorhydrate cristallise très bien. Oxydé par le chlorure ferrique en présence de phénol, il se transforme en une matière colorante bleue appartenant au groupe des *indophénols;* oxydé par le bichromate de potassium, il donne une *indamine*. L. BV.

Sur la quinoléine et la tétrahydroquinoléine; E. LELLMANN et **H. REUSCH** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1389). — *Action sur la tétrahydroquinoléine des dérivés chloronitrés aromatiques.* — Lellmann et Geller [*Bull.* (3), t. **1**, p. 133 et 134] ont montré que la pipéridine réagissait aisément sur les dérivés aromatiques chloronitrés; les analogies de la tétrahydroquinoléine avec la pipéridine poussent les auteurs à lui appliquer la même réaction.

La tétrahydroquinoléine réagit à peine à basse température sur la parachloronitrobenzine; mais si on chauffe le mélange en tubes scellés à 200° pendant deux à trois heures, il se forme une masse poisseuse et une certaine quantité d'eau. On dissout le tout dans l'acide chlorhydrique et on distille dans la vapeur d'eau; on constate qu'il n'y a plus de chloronitrobenzine. On rend alors le

contenu du ballon alcalin et on recommence la distillation ; il passe un mélange de quinoléine et de tétrahydroquinoléine, qu'on sépare facilement l'une de l'autre au moyen du dérivé nitrosé. Quant à ce qui reste dans le ballon, c'est une matière résineuse, mais dont on n'a rien pu extraire.

Transformation de la tétrahydroquinoléine en quinoléine par la nitrobenzine. — Cette oxydation se fait facilement quand on chauffe le mélange des deux substances en tube scellé.

Transformation de l'acide pseudoquinoléine-anasulfonique en acide paraquinoléinesulfonique. — Cette transformation se fait quantitativement quand on chauffe au bain d'air à 250-300° un mélange de l'acide anasulfonique avec de l'acide sulfurique fumant.

Orthocyanoquinoléine. — O. Fischer et Körner ont remarqué (*Bull.*, t. **44**, p. 245) que, quand on distillait un mélange d'orthoquinoléinesulfonate de potassium avec du cyanure de potassium, on obtenait des quantités considérables de *quinoléine-ananitrile*, que ces deux auteurs ont préparé à l'état de pureté. Plus tard l'*orthoquinoléine-ananitrile* a été décrit comme une huile par Bedall et Fischer, mais cette étude est restée incomplète (*Bull.*, t. **38**, p. 351).

Les auteurs ont chauffé au bain d'air le sel de sodium de l'acide orthoquinoléinesulfonique avec cinq fois son poids de cyanure de potassium pulvérisé. L'opération se faisait dans le bain d'air de Lothar Meyer. Sous une pression de quelques millimètres, il distille une huile d'un jaune clair, qui se solidifie dans le col de la cornue. Quand la distillation est terminée, on débarrasse par expression le produit d'un peu de quinoléine et on le fait recristalliser dans l'alcool à 50 0/0. On obtient des aiguilles incolores fondant à 84° qui constituent l'orthocyanoquinoléine. Saponifié, ce nitrile se transforme en acide quinoléine-orthocarbonique qui fond à 187°.

L. BV.

Sur la pipéridéine et la dipipéridéine; E. LELLMANN et R. SCHWADERER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1318). — La série pipéridéique ou tétrahydropyridique est due aux travaux d'Hofmann (*Bull.*, t. **45**, p. 643) et de Ladenburg (*Bull.*, t. **37**, p. 41, et t. **38**, p. 763). Ces deux savants préparaient les corps de cette série en oxydant les bases pipéridiques correspondantes. Cette méthode, qui réussit très bien avec les homologues de la pipéridine, ne donne pas de résultats avec la pipéridine elle-même. Les auteurs ont tenté de préparer la pipéridéine

à l'aide de la pipéridine monochlorée qui a été décrite par Lellmann et Geller (*Bull.*, t. 50, p. 711).

On peut préparer la pipéridine monochlorée par le procédé suivant. On fait tomber goutte à goutte la pipéridine, dissoute dans le double de son poids d'eau, dans une solution bouillante de chlorure de chaux placée dans une vaste cornue. Le produit de la distillation est séparé, à l'aide d'un entonnoir à décantation, de la couche aqueuse, qui contient la pipéridine qui n'a pas pris part à la réaction. La chloropipéridine est ensuite lavée à l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage reste neutre; dans cet état elle peut servir aux expériences ultérieures.

On fait chauffer au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, 560 grammes de potasse alcoolique à 10 0/0 et on y fait tomber goutte à goutte 95 grammes de chloropipéridine en agitant. Il se dépose du chlorure de potassium en abondance ; on continue l'ébullition tant qu'on perçoit l'odeur très vive de la chloropipéridine; ensuite on distille l'alcool aussi complètement que possible ; en même temps que l'alcool, il passe une petite quantité de pipéridine régénérée. Il reste dans le ballon du chlorure de potassium et une huile brune et épaisse, que l'addition d'eau débarrasse du sel minéral. On sépare l'huile de la solution aqueuse, qu'on agite avec de l'éther ; le tout est ensuite séché sur la potasse solide. Après qu'on a distillé l'éther, il reste un résidu qu'on soumet à la distillation dans le vide.

Au-dessous de 130° passent seulement quelques gouttes, consistant en grande partie en éther et un peu de pipéridine ; puis le thermomètre monte lentement jusqu'à 220°, pendant qu'il passe une huile jaune, qu'on pensait être un mélange de plusieurs corps ; le tiers de la substance environ avait distillé. On change alors le récipient, et on recommence à distiller. Cette fois, la distillation commence encore aux environs de 130°, et le thermomètre monte jusqu'à 220°; le produit est encore une huile jaune. Une troisième expérience se passe de même, et il ne reste dans le récipient qu'un faible résidu brun, très épais.

Au bout de peu de temps, les trois fractions commencent à abandonner des cristaux, fondant à 60-61° ; au bout de quelque temps les eaux-mères se solidifient complètement.

Si l'on tente de soumettre les cristaux à la distillation, on observe les mêmes apparences. Les auteurs avaient entre les mains, non pas un mélange, mais une base qui ne possède pas de point d'ébullition fixe, mais qui distille entre certaines limites de température.

Si l'on fait la préparation de la pipéridine à froid, elle met plus

longtemps à se faire, mais le rendement est, comme dans le premier cas, très voisin d'être quantitatif, et la base qui prend naissance se comporte de la même manière que celle qui est préparée à chaud.

Il était dès lors probable que l'on avait affaire à une base polymérisée se dépolymérisant partiellement par la distillation.

Son poids moléculaire, déterminé à 300° dans l'hydrogène par la méthode de Victor Meyer, est environ 89.2; la formule C^5H^9Az demanderait 83; dans le benzoate de méthyle à 200°, ce poids moléculaire devient 172.

En se servant de la méthode d'Hofmann on a trouvé 86.6 dans la vapeur d'aniline, 83.26 dans celle de nitrobenzine, 109.2 dans celle de pseudocumène. Ce qui montre qu'à une température assez élevée au-dessus du point d'ébullition la molécule est entièrement dédoublée.

L'auteur a cherché alors le poids moléculaire de la base cristallisée par la méthode de Raoult : il a trouvé 177 au lieu de 166, ce qui montre bien que le poids moléculaire du corps à l'état solide est double de ce qu'il est à l'état de vapeur.

La nouvelle base, que l'on appelle la *dipipéridéine*, se dissout avec peine dans l'eau, très facilement dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique et le chloroforme, mais on n'a pu l'obtenir cristallisée de ses dissolvants. Une solution froide de dipipéridéine dans un alcali se trouble quand on la chauffe et s'éclaircit à nouveau par le refroidissement. La dipipéridéine se dissout dans tous les acides, mais elle n'attire pas l'acide carbonique de l'air et sa basicité n'est pas comparable à celle de la pipéridéine. Une solution aqueuse de la base donne, avec le chlorure de zinc, un précipité blanc gélatineux, avec le chlorure mercurique un précipité blanc qui se réduit à l'ébullition. Le picrate, le chloroplatinate et le chloraurate sont également huileux.

Constitution de la dipipéridéine et de la pipéridéine. — En premier lieu, il fallait examiner si ces deux bases étaient primaires, secondaires ou tertiaires. La dipipéridéine n'est pas une base primaire, car elle ne donne pas la réaction des carbylamines : pour savoir si les atomes d'azote sont secondaires ou tertiaires, l'auteur s'est adressé à la réaction d'Hofmann.

Action du phénylsénévol sur la dipipéridéine. — Ces deux corps réagissent l'un sur l'autre à molécules égales en donnant une sulfo-urée substituée, cristallisant en belles aiguilles soyeuses et incolores qui fondent à 143-144° en brunissant.

Cette sulfo-urée est passablement soluble dans l'alcool aqueux,

très soluble dans l'alcool absolu, peu soluble dans l'éther. Elle se dissout dans les acides étendus et en est précipitée à nouveau par les alcalis. La formation de cette combinaison démontre qu'il y a dans la molécule de la dipipéridéine au moins un groupe AzH.

Si l'on vient à chauffer cette combinaison vers 200°, elle se dédouble en une nouvelle combinaison et en aniline, ce qui indique l'existence d'un second groupe AzH :

$$C^{10}H^{16}\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown AzH\end{matrix} + C^6H^5\text{-}AzCS = C^{10}H^{16}\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown Az\text{-}CS\text{-}AzHC^6H^5\end{matrix},$$

$$C^{10}H^{16}\begin{matrix}\diagup AzH \\ \diagdown Az\text{-}CS\text{-}AzHC^6H^5\end{matrix} = C^6H^5AzH^2 + C^{10}H^{16}\begin{matrix}\diagup Az \diagdown \\ \diagdown Az \diagup\end{matrix}CS.$$

La combinaison qui prend naissance, en même temps que l'aniline se dégage, n'a pu être purifiée.

Ces expériences permettant d'affirmer que la dipipéridéine contient deux groupes AzH, il est probable que deux noyaux pipéridéiques se sont associés de manière que les deux chaînes

$$\begin{matrix}\diagdown & & \diagup \\ CH & & CH \\ \| & + & \| \\ CH & & CH \\ \diagup & & \diagdown\end{matrix} \quad \text{se transforment en} \quad \begin{matrix}\diagdown & & \diagup \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ \diagup & & \diagdown\end{matrix}$$

Or, la théorie donnant pour la pipéridéine deux formules,

$$\begin{matrix} & CH^2 & \\ CH^2 & & CH \\ | & & \| \\ CH^2 & & CH \\ & AzH & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH & \\ CH^2 & & CH \\ | & & | \\ CH^2 & & CH^2 \\ & AzH & \end{matrix}$$

Il y a, pour la dipipéridéine, quatre formules possibles :

$$\begin{matrix} & CH^2 & & & & CH^2 & \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ | & & | & & | & & | \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ & AzH & & & & AzH & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH^2 & & & & AzH & \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ | & & | & & | & & | \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ & AzH & & & & CH^2 & \end{matrix}$$

I. II.

$$\begin{matrix} & CH^2 & & & & CH^2 & \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ | & & | & & | & & | \\ CH^2 & & CH & — & CH & & AzH \\ & AzH & & & & CH^2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & CH^2 & & & & CH^2 & \\ CH^2 & & CH & — & CH & & AzH \\ | & & | & & | & & | \\ CH^2 & & CH & — & CH & & CH^2 \\ & AzH & & & & CH^2 & \end{matrix}$$

III. IV.

De ces quatre formules, la première semble aux auteurs la plus vraisemblable, à cause de la facilité avec laquelle s'est formée

l'aniline dans la distillation de la sulfo-urée que nous avons décrite. Le composé qui prend alors naissance serait :

```
         CH2           CH2
  CH2 /      \ CH   CH /      \ CH2
      |        |     |         |
  CH2 \      / CH   CH \      / CH2
        Az                  Az
              \     /
                CS
```

Les auteurs ont essayé de faire réagir deux molécules de phénylsénévol sur la dipipéridéine; l'opération marche difficilement.

La pipéridéine qui existe à l'état de vapeur sera donc

```
        CH2
  CH2 /     \ CH
      |     ||
  CH2 \     / CH
        AzH
```

Les auteurs, qui n'ont pas réussi à isoler cette base, ont pu faire la synthèse de l'un de ses produits de substitution.

Action du bromure de chaux sur la pipéridine. — On opère comme avec le chlorure de chaux ; on obtient de même une bromopipéridine, mais avec un rendement beaucoup moins bon que pour la chloropipéridine. Décomposée par la potasse alcoolique, la bromopipéridine donne le même produit que la chloropipéridine. L. BV.

Sur quelques dérivés de la pipéridéine et de la dipipéridéine ; E. LELLMANN et R. SCHWADERER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1328). — *Action de l'acide chlorhydrique.* — Quand on évapore au bain-marie une solution faiblement acide de chlorhydrate de dipipéridéine jusqu'à siccité, il reste une masse amorphe d'un brun jaune, qui tombe en déliquescence assez rapidement ; si on abandonne cette solution au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux vive, il se dépose sur le bord du vase des cristaux incolores, qui finissent par gagner toute la solution. La bouillie cristalline est placée sur une assiette de terre dégourdie où les cristaux se débarrassent de leur eau-mère. Séchés sur l'anhydride phosphorique, ils présentent la composition

$$C^{10}H^{18}Az^2.2HCl + 2H^2O.$$

Le sel hydraté, chauffé lentement, fond à 150° ; chauffé rapidement, il commence à fondre vers 80°.

Se demandant s'ils n'avaient pas entre les mains le chlorhydrate

de pipéridéine $C^5H^9Az.HCl+H^2O$, les auteurs l'ont soumis à la méthode de Raoult. Ils ont trouvé le poids moléculaire 155, tandis que $C^5H^9AzHCl+H^2O$ correspond à 137.5.

Action de l'anhydride acétique sur la dipipéridéine.— On chauffe 5 grammes de dipipéridéine et 9 grammes d'anhydride acétique pendant une demi-heure au réfrigérant ascendant, puis on soumet le produit à la distillation fractionnée ; si l'on a chauffé à feu nu on a un mauvais rendement; au contraire, en chauffant quelques heures le mélange au bain-marie, on obtient, avec un bon rendement, un liquide qui bout à 219,5-220°,5.

La mesure de son poids moléculaire montre que le corps est l'acétylpipéridéine $C^5H^8Az\text{-}CO\text{-}CH^3$ et non pas le dérivé dipipéridéique correspondant.

Les auteurs ont essayé de remplacer l'atome d'hydrogène par un groupement alcoolique : ils ont chauffé pour cela la dipipéridéine avec le chlorure de paranitrobenzyle. Dans ces conditions, le dédoublement ne se fait pas ; on obtient des aiguilles d'un rouge rubis qui fondent à 120°,5, mais dont le poids moléculaire indique qu'elles appartiennent à la série dipipéridéique.

Action du sulfure de carbone sur la dipipéridéine. — On obtient des aiguilles jaunes qui fondent à 150° en dégageant des gaz. Les auteurs attribuent à ce produit la constitution :

```
        CH²            CH²
      /    \         /    \
  CH²       CH — CH        CH²
   |         |    |         |
  CH²       CH — CH        CH²
      \    /         \    /
       Az               Az<H
         \             /    H
          CS ——————— S
```

Réduction de la dipipéridéine. — Les auteurs n'ont réussi, ni par l'amalgame de sodium, ni par le chlorure stanneux, à faire passer le chlorhydrate de pipéridéine à l'état de chlorhydrate de pipéridine.

Oxydation de la dipipéridéine. — L'oxydation de cette base par le nitrate ou l'acétate d'argent a donné une matière noirâtre d'où l'on n'a rien pu extraire.

La dipipéridéine semble ne pas donner de nitrosamine.

L. BV.

Polymérisation par soudure d'atomes de carbone; E. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1337). — Dennstedt a décrit il y a peu de temps les produits de polymérisation du pyrrol et

de l'isopropylpyrrol, sous l'influence de l'acide chlorhydrique sec [*Bull.* (3), t. [illegible], p. 115]. Ces polymérisations diffèrent de celle de la pipéridéine en ce qu'elles ne se font pas spontanémcnt. Le mécanisme est toutefois le même :

CH CH / HC CH (doubles liaisons) transformé en CH—CH / CH—CH

L'auteur pense pouvoir rapprocher de la dipipéridéine polymérisée la *dihydroquinoléine*. Cette base possède, en effet, un point d'ébullition beaucoup trop élevé pour le poids moléculaire qu'on lui attribue, et il est probable qu'elle possède une formule double et devrait prendre le nom de *dihydrodiquinoléine*. Elle aurait donc pour constitution :

CH CH² C CH CH C CH² CH
CH CH CH CH
CH CH CH CH
CH C AzH AzH C CH

L'auteur fait remarquer en passant que cette constitution s'accorde parfaitement avec celle qu'il a proposée autrefois pour la quinoléine :

CH CH
CH CH
CH CH
CH Az

Quant à la *diquinoléine*, qui prend naissance par fusion ignée du chlorhydrate de quinoléine, elle serait :

CH CH C CH CH C CH CH
CH CH CH CH
CH CH CH CH
CH C Az Az C CH

Il rapproche encore des produits polymérisés dont nous venons de parler, le métastyrol et le nitrométastyrol, qui doivent avoir une constitution analogue, ainsi que les acides truxilliques de Liebermann (*D. ch. G.*, t. 22, p. 782). L. BV.

Sur les conicéines ; E. LELLMANN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1000). — Quand on traite la pipéridine par une solution

bouillante de chlorure de chaux, il se forme une pipéridine chlorée de constitution

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ AzCl \end{array}$$

Cette substance est assez peu stable et, abandonnée à elle-même, elle laisse déposer des cristaux de chlorhydrate de pipéridine.

Quand on la traite par la potasse alcoolique, on lui enlève les éléments de l'acide chlorhydrique et on la transforme en une *pipéridéine* secondaire :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ AzCl \end{array} = HCl + \begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup CH \\ AzH \end{array}$$

Cette nouvelle base n'est stable qu'à l'état de vapeur ; elle se polymérise à basse température en une dipipéridéine :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup CH \\ AzH \end{array} \begin{array}{c} \\ - \\ \\ - \end{array} \begin{array}{c} CH^2 \\ CH \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ CH \diagdown \quad \diagup CH^2 \\ AzH \end{array}$$

L'auteur a voulu tenter les mêmes expériences avec l'α-picoline et la conicine. Ces deux combinaisons donnent, avec la solution bouillante de chlorure de chaux, une huile incolore qui se réunit au fond du récipient. Ces produits chlorés ont une odeur analogue à celle de la pipéridine chlorée. La conicine chlorée, décomposée par la potasse alcoolique, a donné une *conicéine* bouillant à 171°, qui est bien une base secondaire, car elle s'échauffe au contact de l'anhydride acétique. On peut admettre pour le nouveau corps l'une de ces deux constitutions :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown CH \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup C\text{-}C^3H^7 \\ AzH \\ \text{I.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^2 \\ CH \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ CH \diagdown \quad \diagup CH\text{-}C^3H^7 \\ AzH \\ \text{II.} \end{array}$$

Ce corps ne possède pas de tendance à se polymériser, ce qui tend à faire admettre de préférence la formule I. D'ailleurs, ce corps ne présente pas de pouvoir rotatoire, ce qui fait immédiatement rejeter la formule II.

Hofmann (*Bull.*, t. 45, p. 647) a obtenu, en traitant la conicine par le brome et la potasse, deux conicéines, l'une secondaire et l'autre tertiaire, la γ et l'α-conicéine. Il semble que la base de l'auteur soit identique avec la γ-conicéine d'Hofmann. Il n'y a que deux degrés de différence dans les points d'ébullition, de plus elles possèdent maintes propriétés identiques. L'une et l'autre se solidifient dans le bain d'éther et d'acide carbonique solide, donnent un chloraurate huileux qui ne tarde pas à cristalliser et un chlorostannate bien cristallisé. Leurs chlorhydrates sont déliquescents. Ils prennent une coloration verte quand on évapore ce sel au bain-marie ; les cristaux verts abandonnés à l'air en absorbent l'humidité pour donner une liqueur rouge.

En traitant la conhydrine par l'acide chlorhydrique, Hofmann lui a enlevé une molécule d'eau et l'a transformé en un mélange de conicéines, l'α et la β-conicéine, l'une tertiaire et l'autre secondaire. L'existence d'une conicéine tertiaire ne permet, pour la conhydrine, que l'une des deux formules :

```
        CH²                          CH²
  CH² ╱    ╲ CH²               CH² ╱    ╲ CH²
   |          |                 |          |
  CH² ╲    ╱ C< C³H⁷          CHOH ╲    ╱ CH-C³H⁷
        AzH     OH                  AzH
         I.                          II.
```

La deuxième formule donnerait comme constitution à la β-conicéine secondaire :

```
        CH²
  CH ╱    ╲ CH²
   ||        |
  CH ╲    ╱ CH-C³H⁷
       AzH
```

Cette base serait facilement polymérisable et serait douée du pouvoir rotatoire, ce qui n'a pas été observé par Hofmann. Il faut donc prendre la formule I, ce qui conduit pour les deux conicéines aux constitutions suivantes :

```
        CH²                           CH²
  CH² ╱    ╲ CH²               CH² ╱    ╲ CH²
   |          |                 |          |
  CH² ╲    ╱ C-C³H⁷            CH² ╲    ╱ C=CH-CH²-CH³
        Az                             AzH
     α-conicéine.                  β-conicéine.
```

L. BV.

Sur les alcaloïdes qui accompagnent la cocaïne ; A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 399). — Il y a quelque

temps [*Bull.* (3), t. 1, p. 463], Liebermann et Giesel ont fait voir que l'ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique des bases amorphes qui accompagnent la cocaïne donnait principalement du chlorhydrate d'ecgonine et des acides. Cette opération est devenue industrielle. On ajoute de l'eau et on filtre pour se débarrasser des acides, puis on concentre la liqueur filtrée jusqu'à apparition des premiers cristaux de chlorhydrate d'ecgonine ; on ajoute ensuite de l'alcool absolu et de l'éther et l'on précipite de cette manière la presque totalité du chlorhydrate d'ecgonine.

La liqueur filtrée est débarrassée par distillation de l'alcool et de l'éther et abandonnée plusieurs mois à elle-même pour laisser cristalliser le reste du chlorhydrate d'ecgonine. Il reste finalement un sirop épais qui, étendu d'eau, abandonne un peu de matières résineuses dont on se débarrasse par le filtre. On évapore à nouveau la liqueur filtrée et on l'abandonne à elle-même pendant six mois.

Au bout de ce temps on dissout le sirop dans une grande quantité d'eau, on filtre pour se débarrasser des matières résineuses et on sature la liqueur filtrée par une lessive de soude. Il se forme un abondant précipité presque incolore, consistant surtout en une substance amorphe, qui se résinifie et brunit lentement à l'air ; il contient en même temps une substance cristallisable qu'on extrait par l'alcool absolu du précipité séché. On obtient des aiguilles brillantes et incolores fondant à 220°,5. Cette substance contient du chlore ; l'analyse lui assigne la formule $C^{26}H^{32}Az^{3}ClO$.

Le chlore tient très fortement à la molécule, l'ébullition avec le le nitrate d'argent ne l'enlève pas.

Cette combinaison forme avec l'acide bromhydrique une combinaison cristallisée de formule $C^{20}H^{32}Az^{3}ClO,3HBr$.

La liqueur filtrée, agitée avec l'éther pour enlever les bases qui auraient pu rester en solution et évaporée, abandonne une masse cristalline consistant en chlorure de sodium et chlorhydrate d'ecgonine. L'auteur ayant en sa possession 6 kilogrammes du sirop primitif a pu de cette manière se procurer des quantités importantes de chlorhydrate d'anhydro-ecgonine, qu'il a chauffé à 270° en tubes scellés avec de l'acide chlorhydrique concentré. Il a obtenu des bases pyridiques, sur l'étude desquelles il compte revenir. L. V.

Sur la constitution de l'ecgonine; C. STŒHR (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1126). — Quand on distille l'ecgonine avec de la poudre de zinc on la transforme en α-éthylpyridine qui a déjà

été préparée par Ladenburg en appliquant le même réactif à la *tropine.*

L'opération se fait pour le mieux de la manière suivante : on mélange l'ecgonine finement pulvérisée avec son poids de chaux éteinte et on ajoute au mélange de 5 à 7 parties de poudre de zinc. Le tout est placé dans un tube à combustion et chauffé dans un bain de graphite à la température la plus basse possible. Il se dégage de l'hydrogène en abondance, quelques hydrocarbures et des bases pyridiques. En même temps on perçoit l'odeur de la méthylamine et il se forme dans le tube de dégagement un dépôt de carbonate d'ammoniaque. Le produit de la distillation est un liquide aqueux mélangé de gouttelettes huileuses, qu'on réunit et qu'on sépare de la couche aqueuse au moyen d'un entonnoir à décantation.

La partie aqueuse contient abondamment de la méthylamine, quelques traces d'ammoniaque, mais pas du tout d'éthylamine. La partie huileuse est saturée par l'acide chlorhydrique et soumise à la distillation dans la vapeur d'eau ; on se débarrasse ainsi des hydrocarbures volatils. Ce corps est tout à fait analogue au tropilène $C^7H^{10}O$; comme lui, il réduit la liqueur de Fehling et la solution ammoniacale de nitrate d'argent.

La solution aqueuse est ensuite rendue alcaline et distillée à nouveau dans la vapeur d'eau. On perçoit pendant cette distillation l'odeur des bases pipéridiques. On se débarrasse de celles-ci par le nitrite de sodium, qui le transforme en dérivé nitrosé ; ce dernier se dépose sous forme de gouttelettes jaunes, qui ne tardent pas à se solidifier ; ce corps, après recristallisation dans l'éther, se présente sous forme de longues aiguilles jaunes. Le chlorhydrate est agité avec de l'éther pour enlever toute trace de produit nitrosé. On alcalinise ensuite le liquide et on le distille dans la vapeur d'eau; les bases obtenues de la sorte possèdent encore l'odeur des pyridines hydrogénées ; on les traite alors à froid par une solution à 3 0/0 de permanganate de potassium, tant que celui-ci se décolore, on enlève l'excès de ce réactif par l'acide sulfureux, on rend la liqueur alcaline et on distille dans la vapeur d'eau. Il passe une huile incolore, qui se dissout à froid dans l'eau, mais dont la solution se trouble par le simple échauffement de la main. Cette base est l'α-éthylpyridine ; on la transforme en chloroplatinate qui fond à 160-161° en se décomposant. L. BV.

Transformation de l'anhydro-ecgonine en pyridine ; A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1362). — Si on

chauffe en tube scellé 5 grammes d'anhydro-ecgonine avec 19 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré, pendant huit heures à la température de 270-280°, il se forme une résine brune et le tube contient une forte pression d'acide carbonique et de chlorure de méthyle.

Le contenu de 12 tubes a été employé ; on commence par distiller le liquide dans la vapeur d'eau, il passe un hydrocarbure dont on achève de se débarrasser en agitant le liquide froid avec de l'éther. On rend ensuite la solution alcaline et l'on perçoit aussitôt les odeurs de l'ammoniaque, de la méthylamine et des bases pipéridiques. Ces dernières se séparent sous forme d'une huile. On distille alors dans la vapeur d'eau, puis le liquide qui n'a pas distillé est acidifié par l'acide chlorhydrique et évaporé à sec ; en reprenant les cristaux par l'alcool, on retrouve l'anhydro-ecgonine qui n'a pas pris part à la réaction.

Le liquide basique qui a passé à la distillation est agité avec de l'éther à 6 reprises différentes ; on en extrait les bases huileuses, qu'on retrouvera par l'évaporation du dissolvant. Ces bases sont alors dissoutes dans l'acide chlorhydrique, et le chlorhydrate évaporé au bain-marie. Il se dépose des cristaux déliquescents. On additionne alors la solution d'un peu d'acide chlorhydrique, de manière à le rendre acide, et on le décompose par le nitrite de sodium.

Les bases secondaires qui sont dans le mélange sont transformées en nitrosamines, qui tombent au fond du vase et ne tardent pas à cristalliser. Ces nitrosamines, décomposées par un courant d'acide chlorhydrique sec à 100°, se transforment à nouveau en chlorhydrate de la base. On ajoute à ce chlorhydrate du chlorure d'or et on le transforme ainsi en chloraurate, qui est peu soluble dans l'eau froide et cristallise facilement. Il fond à 186-187°.

L'étude de cette base n'est pas terminée, mais on sait que, distillée avec de la poudre de zinc, elle donne de la pyridine.

La base tertiaire est restée en solution dans les eaux-mères de la nitrosamine; on la transforme également en chloraurate qui, après plusieurs cristallisations, fond à 212°.

Ce chloraurate a pour formule $C^7H^{13}Az.HCl.AuCl^3$.

La base $C^7H^{13}Az$ est une base tétrahydropyridique contenant un groupe $AzCH^3$ et qu'on met en évidence en la traitant par l'acide chlorhydrique en tube scellé à 280°. On la transforme ainsi en une picoline qui a été obtenue en trop faible quantité.

L'auteur propose pour la base $C^7H^{13}Az$ la constitution :

CH^2
CH CH^2
CH $CH-CH^3$
$AzCH^3$

L'auteur a distillé une quantité importante de chlorhydrate d'anhydro-ecgonine avec 20 fois son poids de poudre de zinc dans un tube à combustion. Il a obtenu un mélange de gaz, d'hydrocarbures et de bases, d'où il a extrait de la pyridine, qu'il a caractérisée par son chlororate et son chloroplatinate. L. BV.

Sur l'ecgonine et l'anhydro-ecgonine; A. EINHORN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1495). — L'auteur a mesuré les pouvoirs rotatoires du chlorhydrate d'ecgonine et du chlorhydrate d'anhydro-ecgonine.

Pour le chlorhydrate d'ecgonine $\alpha_D = 57°$.

Pour le chlorhydrate d'anhydro-ecgonine $\alpha_D = 61°,5$.

L'activité de l'anhydro-ecgonine conduit l'auteur à donner à ces deux substances les deux formules suivantes. (Les atomes de carbure marqués d'un astérisque sont les atomes asymétriques auxquels tient l'activité de la molécule.)

CH^2
CH CH^2
CH $\overset{*}{C}H-CH=CH-CO^2H$
$AzCH^2$

Anhydroecgonine.

CH^2
CH CH^2
CH $\overset{*}{C}(H)-\overset{*}{C}(H)(OH)-CH^2-CO^2H$
$AzCH^3$

Ecgonine.

La constitution de la cocaïne découle immédiatement de celle-ci.

L. BV.

Appendice au mémoire sur la synthèse de la conicine active; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1403).— L'auteur démontre que sa synthèse de la conicine active est bien une synthèse totale, car tous les corps dont il se sert pour la réaliser ont été obtenus par synthèse.

La synthèse de l'acide acétique a été réalisée par Kolbe, Melsens et Wanklyn ; de l'acide acétique on a fait l'acétone, de l'acétone l'alcool isopropylique (Friedel) et la glycérine (Friedel et Silva). L'acétone et la glycérine peuvent l'une et l'autre être transformées en bromure d'allyle (Cahours et Hofmann) et ce dernier en bromure

de triméthylène (Erlenmeyer). Ce dernier a été transformé en cyanure (Ladenburg), puis en pipéridine (Ladenburg); la pipéridine a été transformée en pyridine par Kœnigs et Hofmann. On a pu obtenir l'α-picoline avec la pyridine (Ladenburg et Lange). Cette α-picoline combinée à la paraldéhyde a servi pour faire la conicine. Or, la paraldéhyde a été également faite de synthèse, puisque M. Berthelot a fait la synthèse totale de l'alcool.

Quant à la transformation de la conicine inactive en conicine active, l'auteur s'est appuyé pour la faire sur les recherches de Maxwell Simpson, Frankland et Duppa, Kékulé, Pasteur et Jungfleisch.

L. BV.

Thiazols et amidothiazols; G. POPP (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, 273 à 280). —Les amidothiazols se comportent à l'égard de l'acide azoteux comme les amines aromatiques (Traumann); seulement les diazodérivés produits n'ont pu être isolés. Ces amidothiazols sont convertis en thiazols par substitution de H à AzH^2, comme les amines en carbures aromatiques, c'est-à-dire par l'action de l'alcool bouillant sur les dérivés diazoïques.

Thiazol C^3H^3SAz ou $\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ S-CH \end{matrix}\!\!>\!Az$. — On dissout 10 grammes d'amido-thiazol dans un mélange refroidi de 50 grammes de SO^4H^2 et de 10 grammes d'eau, on sature d'acide azoteux dont on chasse l'excès par un courant d'air, puis on introduit la solution peu à peu dans 300 grammes d'alcool bouillant. On chasse ensuite l'alcool, on détruit l'acide éthylsulfurique par plusieurs évaporations avec de l'eau, on filtre, on neutralise par la potasse, puis par CO^3K^2, et l'on distille. Le thiazol passe avec l'eau dans les premières portions ; on l'en sépare par addition de potasse solide, on le sèche et le distille. On peut aussi faire bouillir 10 grammes de chlorhydrate d'amidothiazol avec 300 grammes d'alcool, puis y ajouter peu à peu une solution alcoolique de nitrite d'éthyle à 20 0/0.

Le thiazol est un liquide incolore, mobile, très volatil et très réfringent. Il bout à 116°,8 (corr.) ; densité à 17° = 1,1998. Il a l'odeur de la pyridine. Le *chlorhydrate* est en prismes déliquescents. Le *chloroplatinate* $(C^3H^3SAz)^2H^2PtCl^6 + 2H^2O$ cristallise en prismes aplatis, courts, souvent maclés, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool. Le *chloraurate* $C^3H^3SAz.HAuCl^4$ est un précipité volumineux jaune, cristallisable dans l'eau bouillante en petits prismes. Le *picrate* cristallise en aiguilles soyeuses. Le *chloromercurate* $C^3H^3SAz.HCl.HgCl^2$, très soluble, cristallise en longues aiguilles; le produit d'addition $C^3H^3SAz.HgCl^2$ est un

précipité peu soluble. On obtient de semblables sels avec d'autres sels métalliques, par exemple SO^4Cu et $ZnCl^2$.

α-Méthylthiazol $\begin{matrix} CH=C(CH^3) \\ | \\ S - CH \end{matrix} \!\!\!> Az$. — Il a été obtenu par M. Arapidès, par réduction du méthyloxythiazol. A été préparé comme le thiazol par l'amidométhylthiazol. C'est une huile neutre, ayant l'odeur de la picoline, distillant à 131-132°, plus dense que l'eau, dans laquelle il se dissout peu à peu. Le *chloroplatinate* cristallise en grands prismes clinorhombiques anhydres, fusibles et décomposables à 204°. Le *chloraurate*, fusible à 184°, est un précipité soluble dans l'eau bouillante. Le *picrate*, cristallisable dans l'alcool, fond à 174°.

α-Phénylthiazol $C^3H^2(C^6H^5)SAz$. — Il a été préparé à l'aide de l'amidophénylthiazol. C'est une base solide, soluble dans l'eau, ayant l'odeur de la diphénylamine. Il fond à 52° et distille à 273°. Ses sels sont cristallisables, mais peu stables en présence de l'eau. Le *chloroplatinate* cristallise en aiguilles (avec $2H^2O$), fusibles à 196°. Le *chloraurate*, presque insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles, fusibles et décomposables à 175°. Le *chloromercurate* fond à 152-153°. ED. W.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Sur l'obtention directe, par électrolyse, du carbonate de sodium cristallisé et du chlore, en partant du sel marin; W. HEMPEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2475). — L'expérience qu'on va décrire a été instituée à la suite d'un travail d'un élève de l'auteur, M. J. Fogh, travail relatif à l'électrolyse des chlorures en solution aqueuse, et qui va paraître prochainement sous forme de thèse à l'Université d'Iéna.

D'autre part, l'auteur fait remarquer que ses essais offrent une grande analogie avec un procédé breveté dû à M. J. Marx (brevet allemand n° 46,318). Mais le procédé de l'auteur est plus simple en ce qui concerne l'action de l'acide carbonique sur la soude : il n'y a pas d'appareil compliqué pour assurer le contact entre ces deux corps ; de plus, on produit directement le carbonate neutre cristallisé au lieu de faire d'abord du bicarbonate et de revenir ensuite au carbonate neutre.

La cuve à électrolyse de M. Hempel a la forme d'un tambour de basque dont les bases seraient verticales; on le construit comme il suit : la partie médiane est constituée par un disque de carton d'amiante; appliquées immédiatement contre celui-ci, à droite et à gauche, sont les deux électrodes, en forme de disques de même diamètre, percés d'un grand nombre de petits trous obliques, sauf vers les bords; l'anode est en charbon de cornue, la cathode en tôle. De chaque côté de cet ensemble de disques prennent place deux anneaux en porcelaine, puis de chaque côté de ceux-ci deux glaces de même diamètre; on assemble le tout au moyen de vis et de joints en caoutchouc. On a ainsi deux chambres à électrolyse séparées par le diaphragme et les électrodes; la chambre positive est munie d'une tubulure latérale qui sert à l'introduction du sel marin, et d'un tube abducteur pour la sortie du chlore, tandis que la chambre négative porte un tube pour l'adduction de l'anhydride carbonique servant à carbonater la soude formée. Les deux chambres étant pleines d'eau salée, on fait passer le courant; il suffit de fournir à l'appareil du sel marin à mesure qu'il se consomme, ainsi que du gaz carbonique, d'enlever de temps en temps le carbonate de sodium formé et de recueillir le chlore. L. B.

Nouvelle méthode de fabrication du chlorure d'aluminium anhydre; Ch. F. MABERY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2658). — Dans une grande cornue de graphite, longue de 1 mètre environ, on introduit 15 kilogrammes de bronze d'aluminium renfermant de 15 à 40 0/0 d'aluminium; il convient que l'alliage soit en fragments pas trop gros qu'on sépare les uns des autres au moyen de charbon en poudre. A l'un des bouts de la cornue se trouve un tube qui amène un courant de gaz acide chlorhydrique parfaitement sec, tandis que l'autre bout communique avec une allonge pour la condensation du chlorure d'aluminium et permet la sortie de l'hydrogène. La cornue est chauffée jusqu'au rouge, mais au-dessous de la fusion du cuivre. L'opération terminée, on trouve que tout l'aluminium est chloruré et volatilisé; d'autre part, tout le cuivre reste inattaqué dans la cornue à l'état de masses spongieuses. Si l'on voulait opérer en petit, on monterait une cornue de grès avec une allonge comme dans le procédé Deville.

L'auteur dit qu'on arrive ainsi, vu le bon marché du bronze d'aluminium, à préparer à très bon compte du chlorure d'aluminium bien exempt de fer, de silicium et d'eau. L. B.

Sur l'outremer vert; J. SZILASI (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **251**, p. 97 à 114). — L'outremer vert est-t-il, comme l'outremer

bleu, un composé défini? C'est un point sur lequel les auteurs ne sont pas d'accord et que M. Szilasi a cherché à élucider. Ses recherches ont porté sur 3 échantillons, l'un (I) de la fabrique Strobentz à Budapest, les deux autres (DGG et n° 1 extra) d'une fabrique de Nuremberg. Leur aspect était parfaitement homogène sous le microscope (grossissant 600 fois). Leur analyse a montré leur identité de composition, qui est la suivante, abstraction faite de l'eau et d'un peu d'alumine non combinée :

OUTREMER.	Si.	Al.	Na.	S.	O (par diff.).
I.	17,43	16,57	19,18	7,49	39,33
DGG.	17,62	16,30	18,66	7,17	40,25
N° 1 extra.........	17,18	16,57	18,58	7,05	40,62

On peut, comme l'ont déjà fait voir MM. Heumann, Philipp et autres, remplacer dans l'outremer bleu ou vert le sodium par d'autres métaux. L'auteur a préparé l'*outremer argentique* en chauffant à 125° sous pression 20 grammes d'outremer vert (I) avec 60 centimètres cubes d'une solution de nitrate d'argent à 30 0/0; l'*outremer de plomb*, en chauffant à 140° pendant 8 jours l'outremer vert avec une solution de nitrate de plomb à 45 0/0. Cet outremer de plomb est jaune verdâtre comme celui d'argent; traité par un acide, il donne du sulfure de plomb, mais il y a en même temps dégagement de H^2S. Pour obtenir l'*outremer de zinc*, l'outremer vert a été chauffé à 145° avec une solution de sulfate de zinc à 30 0/0. Ces outremers métalliques retiennent toujours du sodium et il en reste environ 1 0/0 lorsque le traitement par le sel métallique a été répété deux fois. L'analyse de ces outremers montre que le sodium est remplacé par son équivalent de métal. C'est ce que montre le tableau suivant dans lequel les résultats de l'analyse sont représentés par les rapports atomiques (Pb et Zn sont représentés par leurs *équivalents*).

OUTREMERS	Si.	Al.	M'.	S.	O.
Vert I.............	2,658	2,590	3,564	1	10,525
DGG...............	2,808	2,683	3,683	1	11,254
N° 1 extra.........	2,795	2,759	3,672	1	11,536
Argentique.........	2,500	2,758	3,043	1	13,965
Plombique	2,725	2,420	3,586	1	10,525
Zincique...........	2,800	2,412	3,400	1	12,461

Les outremers métalliques peuvent de nouveau être convertis en outremer vert, l'outremer argentique, par exemple, par l'action d'une solution d'iodure de sodium. L'auteur croit pouvoir conclure de la constance des rapports atomiques ci-dessus que l'outremer vert représente une combinaison définie. ED. W.

Nouveau mode de préparation des nitrites alcalins; G. A. LE ROY (*C. R.*, t. **108**, p. 1251). — On fait réagir sur 2 molécules de nitrate alcalin une molécule de sulfure de baryum en poudre fine; on projette le mélange dans une bassine de fer chauffée au rouge sombre. La réaction s'effectue avec incandescence. P. A.

Sur les pertes dans le grillage des minerais aurifères et sur la volatilité de l'or; S. B. CHRISTY (*Berg. u. Hutt. Zeit.*, t. **48**, p. 222, 290 et 319). — La volatilité propre de l'or ne joue qu'un rôle négligeable, mais il n'en est plus de même lorsque la calcination a lieu en présence de sel marin. Il se fait alors une trace de chlorure d'or, dont une petite portion peut se volatiliser. Pour étudier ce phénomène, l'auteur a calciné de l'or dans un courant de gaz chlore. A 100°, la perte de poids est sensiblement nulle. Au-dessus, elle croît jusqu'à 250°, où elle est maxima, décroît ensuite, devient minima au-dessous du rouge et recommence à croître très lentement jusqu'au point de fusion. A cette température, elle est, pour des durées égales, environ 30 fois plus forte qu'au rouge sombre. Il est donc très important, dans le grillage des minerais avec du sel marin, de bien régler la température. L'auteur s'est encore occupé de l'action du chlore sur d'autres métaux, argent, cuivre, fer, plomb. L. B.

Sur la solubilité des sulfures dans le verre (nouvelles matières colorantes); R. ZSIGMONDY (*Ding. J.*, t. **273**, p. 29). — L'auteur a fait voir (*Ibid.*, t. **266**, p. 369) que certains sulfures métalliques, fondus avec du verre, se dissolvent dans celui-ci, en lui communiquant une coloration particulière. Ainsi pour le sulfure de cadmium qui sert aujourd'hui à faire des objets de fantaisie d'une nuance analogue à celle du verre d'urane. L'auteur décrit un certain nombre d'essais qu'il a faits en fondant du verre avec divers sulfures métalliques additionnés de sulfure de sodium. Avec les sulfures de sodium seul, uranium, tungstène, antimoine, étain, bismuth, plomb, argent, les résultats ont été peu satisfaisants, soit par suite de la faiblesse de la coloration, soit

par suite de la non-homogénéité du verre. Mais avec le sulfure de molybdène natif on a obtenu des verres transparents d'une assez belle nuance rouge brun, et avec le sulfure de cuivre on a eu des verres bruns, et dans quelques essais rouge rubis.

L. B.

Recherches sur quelques huiles non siccatives; K. HAZURA et **A. GRÜSSNER** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 242-250). — L'*huile d'arachides* est habituellement considérée comme constituée par un mélange des glycérides des acides *arachique* $C^{20}H^{40}O^{2}$ et *hypogéique* $C^{16}H^{30}O^{2}$. Pour déterminer la nature des acides non saturés renfermés en réalité dans cette huile, les auteurs les ont soumis à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline. Cette oxydation leur a fourni les acides *sativique* $C^{18}H^{32}O^{2}(OH)^{4}$, *dioxystéarique* $C^{18}H^{34}O^{2}(OH)^{2}$, et peut être de l'acide *dioxypalmitique* $C^{16}H^{30}O^{2}(OH)^{2}$. On conclut de là que les acides non saturés de l'huile d'arachides sont les acides *linolique* $C^{18}H^{32}O^{2}$, *oléique* $C^{18}H^{34}O^{2}$ et peut-être aussi l'acide *hypogéique*.

Les *huiles d'amande* et de *sésame* fournissent, par oxydation des acides non saturés qu'elles renferment, de l'acide *sativique* et de l'acide *dioxystéarique*; elles sont donc constituées par le mélange des glycérides des acides *oléique* et *linolique*.

L'*huile d'olive* a été considérée comme renfermant 28 0/0 d'arachine et de stéarine; elle contient en réalité une proportion moins forte d'acides saturés : d'après les auteurs, elle renferme 13 0/0 de glycérides d'acides saturés et 87 0/0 de glycérides d'acides gras non saturés. AD. F.

Recherches chimiques sur l'huile de myrcia acris, O. MITTMANN [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **27**, p. 529]. — L'huile éthérée de myrcia acris est un liquide d'un jaune foncé, doué d'une saveur âcre et d'une odeur rappelant celle du girofle. Sa densité est de 0,970. L'auteur l'a soumise à l'analyse immédiate et y a rencontré : de l'eugénol, du méthyleugénol, du pinène et deux autres terpènes qu'il n'a pu caractériser entièrement, et qu'il envisage comme un dipentène et un diterpène. AD. F.

Le Gérant : G. MASSON

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 21.3.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1890.

Présidence de M. E. GRIMAUX.

Est nommé membre de la Société :

M. TENDRON, interne en pharmacie à l'Hôtel-Dieu.

Sont proposés pour devenir membres :

M. E. CHASSAING, 6, avenue Victoria, présenté par M. le Président de la Chambre syndicale des produits chimiques et par M. HANRIOT ;

M. BLANCHON-ALLEGRET, fabricant de produits chimiques à Lyon, présenté par MM. E. GRIMAUX et M. HANRIOT.

M. MAQUENNE présente un appareil pouvant remplacer le tube de Liebig pour l'absorption de l'acide carbonique. Cet appareil, d'un poids moindre que le tube de Liebig et beaucoup moins fragile, assure une absorption aussi complète.

M. GRIMAUX donne communication d'une note de M. MOHLER sur la recherche de l'acide benzoïque dans les substances alimentaires. Il le caractérise en le convertissant par l'acide sulfurique et le nitrate de soude en acide dinitrobenzoïque fusible à 204° et donnant une belle coloration rouge par le sulfhydrate d'ammoniaque.

M. GRIMAUX fait connaître les recherches qu'il a entreprises en commun avec M. CLOEZ sur quelques dérivés de l'érythrite ; les auteurs ont obtenu l'hydrofurfurane C^4H^6O par l'action réductrice de l'acide formique sur l'érythrane, et, d'un autre côté, ils ont converti le bromure d'hydrofurfurane en tétrabromure d'érythrène par l'action de l'acide bromhydrique. Ces transformations leur

ont permis d'établir la constitution de l'hydrofurfurane qu'ils représentent par la formule

```
CH═══CH
 |     |
CH²   CH²
  \   /
    O
```

M. A. Combes a poursuivi l'étude de la réaction des diamines sur l'acétylacétone. Avec la benzidine, il a obtenu d'abord un composé $C^{22}H^{24}Az^2O^2$, fusible à 196°, qui, par traitement à l'acide sulfurique, donne une amidophénylquinoléine $C^{17}H^{16}Az^2$ et une diquinoléine tétraméthylée $C^{22}H^{20}Az^2$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 24. — Sur la détermination de l'azote total dans les engrais par MM. E. AUBIN et J. QUENOT.

Dans les engrais fabriqués, l'azote se rencontre souvent sous trois formes :

1° A l'état d'acide nitrique; 2° à l'état d'ammoniaque; 3° à l'état de matières albuminoïdes; et, à moins d'avoir recours au procédé classique de Dumas, le dosage de ce corps en totalité laisse le plus souvent à désirer. Tous les procédés proposés jusqu'à ce jour ont consisté à transformer l'azote nitrique en azote ammoniacal, pour doser ce dernier avec l'azote organique, soit par la chaux sodée, soit par la méthode de Kjeldahl. A cet effet, on a essayé de réduire les nitrates par l'acétate de soude, par le soufre, par l'oxalate de chaux et le soufre, par l'acide phénylsulfurique et le zinc, par le sucre, par l'huile, etc., etc., sans arriver à une transformation complète d'équivalent à équivalent. En opérant directement sur le nitrate de potasse, nous avons constaté les pertes d'azote suivantes :

0gr,5 de nitrate de potasse et 1 gramme de sucre ont donné, par la chaux sodée, 0gr,0318 au lieu de 0gr,0692.

0gr,5 de nitrate de potasse avec 50 grammes de mélange réducteur composé de 1 partie de soufre, 2 parties d'oxalate de chaux et 6 parties de chaux sodée ont donné 0gr,0516; 0gr,534; 0gr,457; 0gr,0594 au lieu de 0gr,0692;

0gr,5 de nitrate de potasse avec 10 gouttes d'huile, traités par la méthode de Kjeldahl, ont donné 0gr,0365 au lieu de 0gr,0692;

$0^{gr},5$ de nitrate de potasse avec 30 centimètres cubes d'acide sulfurique, 3 centimètres cubes d'acide phénylsulfurique et $0^{gr},5$ de mercure nous ont donné $0^{gr},0667$ au lieu de $0^{gr},0692$, soit une perte de 3,61 0/0 sur l'azote à doser. La perte minime, constatée dans cette dernière opération, avait semblé négligeable, et avait autorisé les chimistes allemands à se servir de ce mode d'attaque dans le cas où les substances fertilisantes ne contiendraient pas au delà de 1 0/0 d'azote nitrique.

D'un autre côté, si l'on veut faire l'opération en deux temps, c'est-à-dire doser d'une part l'azote organique avec l'azote ammoniacal, et, d'autre part, l'azote nitrique par la réduction en bioxyde d'azote au moyen du protochlorure de fer, on constate les inconvénients suivants. Dans l'emploi de la méthode Kjeldahl sur un engrais contenant des matières albuminoïdes et des nitrates, il se produit une réduction notable de l'azote nitrique en ammoniaque; ainsi :

$0^{gr},5$ de sang desséché, contenant $0^{gr},0654$ d'azote avec $0^{gr},250$ de nitrate de potasse, ont donné, par l'attaque à l'acide sulfurique et le mercure, $0^{gr},0719$ d'azote, soit sur l'azote organique à doser un excédent de 22 0/0 environ. Mais si l'on obtient un gain sur l'azote organique, il y a au contraire combustion d'ammoniaque en présence des nitrates; ainsi :

$0^{gr},5$ de sulfate d'ammoniaque et $0^{gr},250$ de nitrate de potasse, ont donné $0^{gr},0725$ au lieu de $0^{gr},1061$ d'azote ammoniacal mis en expérience, soit 30 0/0 de perte environ.

En présence de l'azote sous ses trois formes : nitrique, ammoniacal et organique, il n'y a donc pas lieu d'employer directement la méthode Kjeldahl pour doser ce corps en totalité.

Cependant si l'on traite la matière par l'acide sulfurique, l'acide phénylsulfurique, le zinc et le mercure, on obtient presque la totalité de l'azote, ainsi que le prouvent les expériences suivantes :

1° $0^{gr},25$ de sang desséché, $0^{gr},25$ de sulfate d'ammoniaque et $0^{gr},25$ de nitrate de potasse, traités par 30 centimètres cubes d'acide sulfurique, 3 centimètres cubes d'acide phénylsulfurique, 1 gramme de zinc et $0^{gr},5$ de mercure, ont donné $0^{gr},1165$ au lieu de $0^{gr},1203$ d'azote;

2° $0^{gr},25$ de corne, avec le mélange précédent, ont donné $0^{gr},1183$ au lieu de $0^{gr},1187$ d'azote;

3° $0^{gr},25$ de viande desséchée, avec le mélange précédent, ont donné $0^{gr},1084$ au lieu de $0^{gr},1110$ d'azote;

4° $0^{gr},25$ de caséine, avec le mélange précédent, ont donné $0^{gr},1206$ au lieu de $0^{gr},1229$ d'azote ;

5° 0gr,25 de tourteau de Bondy, avec le mélange précédent, ont donné 0gr,0899 au lieu 0gr,0926 d'azote;

6° 0gr,25 de tourteau d'œillette, avec le mélange précédent, ont donné 0gr,0937 au lieu de 0gr,1003 d'azote;

7° 0gr,25 de rognures de gants, avec le mélange précédent, ont donné 0gr,0986 au lieu de 0gr,1015 d'azote.

Malgré ces approximations, nous avons pensé qu'il y aurait peut-être avantage à séparer les nitrates des autres composés azotés, et nous avons procédé par élimination au moyen des sels de protoxyde de fer.

Dans ces opérations, nous avons constaté une légère perte sur l'azote, lorsqu'on emploie le protochlorure de fer acide. Ainsi :

Avec 0gr,500 de sulfate d'ammoniaque et 0gr,25 de nitrate de potasse, on a obtenu, après traitement à chaud par le protochlorure de fer, 0gr,1041 au lieu de 0gr,1061 ;

Avec 0gr,500 de sang desséché et 0gr,25 de nitrate de potasse, on a obtenu, après traitement par le protochlorure de fer, 0gr,0577 au lieu de 0gr,0585. La perte a porté surtout sur les sels ammoniacaux.

Avec le sulfate de protoxyde de fer, on obtient des résultats plus exacts.

Nous avons pensé éviter ces pertes en épuisant 1 gramme d'engrais sur un petit filtre, évaporant ensuite la solution en présence du sulfate de fer acide pour détruire les nitrates, puis en introduisant le filtre dans le ballon et traitant le tout par la méthode Kjeldahl.

On dosait les nitrates séparément en se servant de la méthode de M. Schlœsing. Nous avons ainsi obtenu des résultats satisfaisants; mais cette méthode ne permet pas une séparation rigoureuse de l'azote organique et de l'azote ammoniacal, parce qu'on rencontre assez souvent dans les engrais des matières albuminoïdes en partie solubles dans l'eau, par exemple le sang, la poudrette, la poudre d'os non dégélatinés, etc., etc., et que l'emploi des sels de fer est nécessaire.

Au contraire, nous avons pensé que si nous venions à fixer l'azote organique dans un précipité insoluble, nous pourrions nous dispenser de détruire les nitrates.

La substance que nous avons essayée pour insolubiliser l'azote organique dans les matières albuminoïdes est le tannin employé en solution à 2 0/0, et nous nous sommes arrêté au mode opératoire suivant :

On épuise 1 gramme d'engrais, placé sur un petit filtre, par une

solution de tannin à 2 0/0 ; 30 à 40 centimètres cubes de liqueur suffisent pour dissoudre tous les nitrates et une grande partie des sels ammoniacaux. On introduit le filtre avec son résidu dans un ballon de 250 centimètres cubes environ, et l'on procède à l'attaque par le procédé Kjeldahl. Lorsque celle-ci est terminée et qu'on a transvasé dans le ballon de l'apparoil à distiller, on ajoute la solution provenant de l'épuisement de l'engrais par la solution de tannin. On réunit de cette manière l'azote organique transformé et les sels ammoniacaux. Il ne reste plus qu'à distiller l'ammoniaque pour obtenir la somme de l'azote organique et de l'azote ammoniacal contenus dans l'engrais.

D'un autre côté, l'azote nitrique est dosé sur la cuve à eau par la méthode de M. Schlœsing, et le chiffre obtenu est ajouté à celui de l'azote organique et ammoniacal réunis pour nous donner le taux pour cent de l'azote total.

Cette méthode permet de déterminer séparément l'azote sous ses trois formes, même lorsque l'engrais renferme du phosphate-ammoniaco-magnésien.

Pour cela, il suffit de mettre 1 gramme d'engrais, mélangé avec 0gr,5 de tannin, en digestion pendant quinze heures dans 150 centimètres cubes d'eau de Seltz, dans laquelle le phosphate-ammoniaco-magnésien se dissout facilement. On filtre et on lave la partie insoluble avec la solution de tannin.

Le résidu est traité par la méthode Kjeldahl et nous fournit l'azote organique. La solution filtrée, distillée avec de la soude, nous donne l'ammoniaque des sels ammoniacaux.

Quant à l'azote nitrique, il est dosé par la méthode de M. Schlœsing. Pour nous assurer de l'insolubilisation de l'azote organique, nous avons opéré sur du sang desséché et sur de la poudre d'os. Nous avons obtenu les résultats ci-dessous :

	Sang.	Poudre d'os.
Azote insoluble.................	13,098	3,392
Azote soluble	0,265	0,354
Azote total.........	13,363	3,746

après épuisement par une solution de tannin.

Azote........................	13,363	3,746

après digestion pendant quinze heures dans l'eau de Seltz en présence du tannin :

Azote.........	13,34	3,746

Cette méthode nous paraît d'une application générale en ce qui concerne l'analyse des engrais composés, et les nombreux résultats qu'elle nous a fournis sur les échantillons qui ont été soumis à notre examen nous autorisent à en recommander l'emploi dans les laboratoires des stations agronomiques.

N° 25. — Note sur la synthèse de l'α-β-diacétylpropionate d'éthyle; par M. Iw. OSSIPOFF.

M. Weltner (1) avait déjà tenté de réaliser la synthèse de ce corps, dont M. Paal (2) s'est ensuite servi pour une de ses nombreuses synthèses dans la série furfurolique. Or, la manière d'opérer ne me parut pas bien convenable. C'est pourquoi, en vue d'avoir ce composé à l'état de pureté, j'essayai à mon tour de le préparer.

On part de l'acétylacétate d'éthyle sodé. Lorsqu'on fait agir 1 molécule d'acétone monochlorée sur la quantité équivalente du dérivé sodé, dissous dans l'alcool (3), suivant l'équation

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO \\ \mid \\ CH.Na \\ \mid \\ CO.OC^2H^5 \end{array} + ClH^2C\text{-}CO\text{-}CH^3 = NaCl + \begin{array}{l} CH^2\text{-}C^2H^3O \\ \mid \\ CH\text{-}C^2H^3O \\ \mid \\ CO.OC^2H^5 \end{array},$$

et que l'on chauffe au bain-marie, une réaction vive se déclare et s'effectue très nettement.

Au lieu de précipiter le produit de la réaction par l'eau (c'est ce que faisait M. Weltner), je l'ai débarrassé du chlorure de sodium par filtration à la trompe, et je l'ai soumis à la distillation sous pression réduite. J'ai réussi à isoler deux fractions, l'une bouillant à 104-106°, sous la pression de 37 à 38 millimètres, et l'autre à 121-123°, sous la pression de 33 à 35 millimètres.

Après une nouvelle distillation, la première fraction a donné

		Calculé pour	
	Trouvé.	acétylacétate d'éthyle.	Diacétylpropionate d'éthyle.
C.................	55.7	55.4	58.1
H.................	7.1	7.7	7.5

De même, deux nouvelles distillations de la seconde fraction ont donné un produit huileux, jaune-paille, qui attaque très facile-

(1) *D. ch. G.*, t. **17**, p. 66.
(2) *Ibid.*, p. 2765.
(3) On le prépare suivant MM. Conrad et Limpach (*Liebig's Ann.*, t. **192**, p. 153).

ment le fer métallique en se colorant en rouge-vin. Voici ce que l'analyse organique a donné :

C	56.0
H	7.6

Il est facile de voir que la réaction n'étant pas accomplie, le produit à obtenir ne se débarrasse de l'acétylacétate d'éthyle que très difficilement. Il est hors de doute qu'en abaissant l'intensité de la réaction initiale (afin d'éviter la formation des produits résineux), et en soumettant le produit principal à des distillations prolongées, on réussira à isoler le composé suffisamment pur.

Pour avoir une idée de la valeur probable de la chaleur de combustion de ce corps, je l'ai brûlé dans la bombe calorimétrique. La liqueur brûle très bien ; mais il faut prendre garde que la spirale en fer ne touche pas la surface de la liqueur, placée comme d'ordinaire dans une capsule de platine, c'est-à-dire que la spirale soit tout près du niveau sans le toucher. Si cette précaution n'est pas prise, l'éther attaque très vivement le fer, et, grâce aux changements de propriétés chimiques de sa surface, l'inflammation ne s'effectue pas.

Voici les chiffres obtenus dans les quatre combustions (pour 1 gramme, à vol. const.) :

	cal
I	5905,7
II	5948,2
III	5992,4
IV	6018,1

L'écart étant très fort (la moyenne serait 5966 calories avec un écart dépassant 1 0/0), on ne peut pas se servir de ces chiffres. Pris par couples, ils donneraient les moyennes suivantes :

	cal
I et II	5927,0
II et III	5970,3
III et IV	6005,3

soit, pour la molécule d'éther (1) (186)

$$1102^{cal},4, \qquad 1110^{cal},5 \quad \text{ou enfin} \quad 1116^{cal},9,$$

d'où l'on déduirait par le calcul

$$775^{cal},9, \qquad 784^{cal},0 \quad \text{ou} \quad 792^{cal},4,$$

comme chaleur de combustion de l'acide lui-même.

(1) Pour l'acétylacétate d'éthyle on avait trouvé 754 calories (*Agenda du chimiste*, 1888).

Pour plusieurs raisons, les chiffres 1110,5 et 1116,9 pour l'éther, et par suite 784,0 ou 792,4 pour l'acide, me paraissent plus près du nombre véritable. Vu les résultats obtenus avec les acides térébique et téraconique (1), je me propose de revenir encore à la question de la chaleur de combustion du diacétylpropionate d'éthyle.

N° 26. — Sur la « flamme bleue du sel marin » et sur la réaction spectroscopique du chlorure de cuivre ; par M. G. SALET.

Lorsqu'on projette du sel marin dans un foyer de coke ou de houille rouge de feu, on aperçoit bientôt une sorte de flamme indigo qui entoure les charbons ardents et se distingue facilement de la flamme bleue de l'oxyde de carbone. A.-P. Smith (2) a étudié le spectre de la lumière indigo en 1879 et y a signalé de nombreuses bandes dégradées vers le rouge. Les plus importantes sont situées dans l'indigo et le bleu vert. Elles présentent des doubles cannelures disposées comme celles du chlorure de cuivre, de fait, j'ai trouvé qu'elles coïncidaient parfaitement avec celles-ci. On s'explique leur production par la présence du cuivre, constatée directement dans la houille où il est probablement dû aux pyrites, par la grande sensibilité de la réaction spectrale du chlorure de cuivre, signalée depuis bien longtemps par M. Lecoq de Boisbaudran (3), enfin par ce fait que le chlorure de cuivre, vapeur sans doute très colorée, peut émettre de la lumière dans un gaz très peu chaud où le sel marin n'en fournit sensiblement pas. Ce qu'on appelle la flamme du coke n'est en effet qu'un courant de gaz presque entièrement brûlés, dont la température est très voisine de celle de charbons ardents; le sel marin n'y donne qu'une coloration jaune à peine visible, le platine en fils minces y rougit faiblement et le verre ne fait que s'y ramollir.

Il est facile de retrouver le cuivre dans les cendres du coke à l'aide d'un procédé spectroscopique général que je vais indiquer. Les métaux étant mis en solution, on précipite le cuivre par une aiguille d'acier. On introduit alors celle-ci dans la flamme extérieure d'un brûleur de Bunsen et on volatilise au-dessous de l'essai un peu d'acide chlorhydrique liquide. On voit aussitôt apparaître une coloration d'un bleu clair dont le spectre donne les bandes du chlorure de cuivre. Les plus caractéristiques sont celles

(1) *C. R.*, t. **109**, p. 476.
(2) *Chemical News*, t. **39**, p. 141.
(3) *Spectres lumineux*, texte, p. 159.

obtenues directement avec le coke incandescent et le sel marin ou l'acide chlorhydrique; leurs bords droits sont situés aux λ 443,6 et 435,3; 488,2 et 498,3. Lorsque l'on introduit dans la flamme chlorurante, au bout d'un fil de platine, un essai contenant avec le cuivre de la baryte ou de la soude, on s'aperçoit que la coloration due au sel de cuivre prédomine très nettement autour de l'essai. Le spectre de la baryte est aboli et celui du chlorure de baryum beaucoup plus simple et plus faible ne gêne pas. L'abaissement de la température, dû à la volatilisation de l'acide, affaiblit aussi considérablement l'éclat de la flamme sodique, si bien que l'essai apparaît entouré de bleu pur. La coloration est si nette que l'emploi du spectroscope deviendrait superflu si l'on n'avait à craindre la production possible de diverses flammes bleues, par exemple, celle du chlorure d'étain.

Pour ces expériences, je me sers d'un flàcon rempli d'acide chlorhydrique et surmonté d'une poire en caoutchouc, sur laquelle on peut exercer une pression à l'aide d'une vis. L'acide s'élève dans un tube de verre qui se termine à quelques millimètres de la flamme par une partie oblique et plus étroite où l'on a engagé un pinceau formé d'une trentaine de fils fins de platine. C'est cette sorte de mèche qui, introduite dans la flamme la rend chlorurante et permet de caractériser le cuivre avec une très grande facilité.

N° 27. — Chaleurs de combustion et de formation de l'urée; par MM. BERTHELOT et PETIT.

L'étude de l'urée offre un intérêt exceptionnel au point de vue de la chaleur animale. En effet, l'urée est, après l'acide carbonique, la principale forme sous laquelle le carbone est éliminé en dehors de l'économie. Pour l'azote, c'est même la forme fondamentale d'élimination. Il est donc fort intéressant de savoir à quelle quantité de chaleur développée répond la production de l'urée dans les organes; cette quantité dépendant à la fois de la chaleur de formation de l'urée et de celle des principes qui l'engendrent. C'est la première partie du problème que nous nous sommes proposé de résoudre, aucune combustion directe de l'urée par l'oxygène libre n'ayant été mesurée jusqu'ici.

La combustion de l'urée a lieu facilement dans la bombe calorimétrique, sans donner lieu à aucune complication. Trois combustions concordantes ont fourni pour 1 gramme : $2530^{cal},1$. Soit

$$C^2H^4Az^2O^2(60^{gr}) + O^6 = C^2O^4\,gaz + Az^2\,gaz + 2H^2O^2\,liq.,$$
$$\text{dég. } +151^{Cal},8 \text{ à v.c.}; +151,5 \text{ à pr.c.}$$

Nous avons essayé de contrôler ce chiffre, en oxydant l'urée par le brome, en milieu alcalin; mais cette oxydation n'est jamais complète, et les nombres obtenus ont fourni des écarts de 4 à 10 centièmes avec la valeur théorique.

Quoi qu'il en soit, on déduit des données ci-dessus la chaleur de formation de l'urée. Nous avons en effet

C^2 (diam.) $+ H^4 + Az^2 + O^2 = C^2H^4Az^2O^2$ solide............ $+80^{Cal},8$

La chaleur de dissolution moléculaire de l'urée, vers 11°, a été trouvée : $- 3^{Cal},58$.

La chaleur de formation de l'urée dissoute dans l'eau ou dans l'urine est donc : $+ 77^{Cal},2$.

La chaleur de combustion de l'urée dissoute est :

$C^2H^4Az^2O^2$ diss. $+ O^6$ gaz $= C^2O^4$ diss. $+ Az^2$ gaz $+ 2H^2O^2$.. $+153^{Cal},5$

On en déduit encore les données suivantes, relatives à diverses réactions intéressantes, qui concernent la formation de l'urée envisagée comme amide carbonique :

C^2O^4 gaz $+ 2AzH^3$ gaz $= C^2H^4Az^2O^2$ sol. $+ H^2O^2$ liq........... $+31^{Cal},1$
C^2O^4 diss. $+ 2AzH^3$ diss. $= C^2H^4Az^2O^2$ diss. $+ H^2O^2$........... $+ 4,2$

Supposons maintenant l'acide carbonique et l'ammoniaque combinés au préalable sous la forme de carbonate d'ammoniaque dissous; d'après les expériences de l'un de nous, cette combinaison dégage, suivant la dilution et le degré inégal de dissociation du sel (1) : de $+ 10^{Cal},7$ à $12^{Cal},3$. Dès lors la formation de l'urée au moyen de ce sel deviendrait endothermique, absorbant de $- 6^{Cal},4$ à $- 8^{Cal},0$: ce qui explique pourquoi elle n'a pas lieu directement.

Au contraire, la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque dissous dégagerait $+ 6^{Cal},4$ à $+ 8^{Cal},0$; conformément à ce qui arrive pour l'hydratation des amides et des éthers. On s'explique dès lors comment elle a lieu si aisément, sous l'influence de ferments spéciaux, en donnant lieu : soit à la fermentation ammoniacale, en dehors de l'économie; soit à l'urémie, dans l'être vivant.

La chaleur qui répond à la transformation isomérique du cyanate d'ammoniaque en urée peut être évaluée, d'après les analogies, à $+ 7^{Cal},1$, valeur positive considérable, qui explique la facilité avec laquelle s'effectue cette métamorphose. Elle est exo-

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. 2, p. 232.

thermique, de même que la fermentation ammoniacale de l'urée, et conformément au principe du travail maximum.

Le rôle de l'urée dans les phénomènes d'oxydation accomplis au sein de l'économie peut également être apprécié, d'après les données que nous venons de déterminer. Il en résulte, en effet, que l'oxydation totale de l'urée dégagerait une quantité de chaleur inférieure de $11^{Cal},8$ à celle de ses éléments. Mais cette évaluation n'est applicable qu'aux réactions exceptionnelles qui donnent naissance à l'azote libre, au sein de l'intestin, et peut-être, — car la chose est contestée, — dans la respiration : ces cas sont les seuls où il puisse être question de la combustion totale de l'urée dans l'économie.

En général, l'urée est rejetée au dehors en nature : c'est même la forme principale sous laquelle l'azote sort de l'organisme. De là, deux conséquences : l'une relative à la combustion des principes azotés, dont l'azote dérive en principe de l'ammoniaque, et qui conservent la majeure partie de l'énergie correspondante dans leur constitution ; l'autre relative, au contraire, à la combustion totale du carbone organique, avec production d'acide carbonique, combustion dont l'urée représente l'une des formes, puisqu'elle équivaut à une amide de cet acide. A ce dernier point de vue, la production de l'urée répond au développement de 2 à 3 centièmes de la chaleur animale dans le corps humain, quantité jusqu'ici non calculable et méconnue, mais qu'il convient d'ajouter, dans les évaluations physiologiques, à celle qui répond à l'acide carbonique exhalé dans le poumon.

N° 28. — Remarques sur la fermentation forménique ; par M. BERTHELOT.

La fermentation forménique a été étudiée dans ces derniers temps avec beaucoup de soin par M. Schlœsing, qui n'a pas cherché cependant à la représenter par une équation. C'est ce que je me propose de faire dans la présente note. Cette fermentation, en effet, peut être rapprochée de la fermentation alcoolique des hydrates de carbone au point de vue des corps qui y concourent et de son mécanisme thermochimique, aussi bien que des agents qui la déterminent. On sait que la fermentation alcoolique est accompagnée par la fixation des éléments de l'eau lorsqu'elle se produit aux dépens des saccharoses et même de l'amidon et des celluloses. Mes déterminations calorimétriques permettent d'évaluer la chaleur dégagée pendant ces diverses phases. L'eau se fixe d'abord avec un premier dégagement de chaleur, qui s'élève à + 6 calo-

ries environ pour la cellulose formant une molécule du glucose dissous (180gr) et à + 4 calories pour une molécule du sucre de canne qui s'intervertit. Puis le glucose se dédouble en alcool et en acide carbonique en dégageant une quantité de chaleur nouvelle et plus considérable, soit $+ 43^{Cal},2$, tout restant dissous, ou $+ 32^{Cal},0$, l'acide carbonique devenant gazeux, nombres que la considération des produits accessoires ne modifierait que faiblement. Or, l'acide carbonique ainsi fabriqué dans la fermentation alcoolique, envisagée à partir des celluloses ou des saccharoses, tire en partie son oxygène des éléments de l'eau, tandis que l'alcool emprunte à ceux-ci la totalité de leur hydrogène.

C'est précisément le cas pour la fermentation forménique du fumier. D'après les observations de M. Schlœsing, le formène et l'acide carbonique se produisent presque à volumes égaux. La matière qui les fournit étant formée principalement de celluloses, on en peut représenter la fermentation, au moins comme première approximation, par la formule suivante :

$$nC^{12}H^{10}O^{10} + nH^2O^2 = 3nC^2O^4 + 3nC^2H^4.$$

La fixation de l'eau a lieu comme dans la fermentation alcoolique ; elle accompagne le phénomène (ou le précède peut-être ?). Tout l'hydrogène de cette eau entre de même dans l'un des produits, tandis que son oxygène concourt à former l'acide carbonique. La chaleur totale dégagée en vertu de cette équation, d'après mes déterminations, serait de

$$41^{Cal},0 \times n,$$

les produits étant gazeux ; chiffre un peu supérieur à la chaleur totale dégagée dans la fermentation alcoolique et qui en deviendrait à peu près triple, si l'alcool prenait un état gazeux comparable à celui du formène : la fermentation forménique des hydrates de carbone donne donc lieu, comme toutes les fermentations en général, à un dégagement de chaleur considérable, bien qu'elle soit accompagnée par la décomposition de l'eau.

N° 29. — Chaleur dégagée par l'action de l'oxygène sur le sang ; par M. BERTHELOT.

Lorsque Lavoisier eut reconnu que la chaleur animale est due principalement à un phénomène de combustion, il se posa aussitôt la question de savoir si cette combustion a lieu dans le poumon lui-même, au lieu précis où l'oxygène est absorbé et l'acide carbonique dégagé ; ou bien si elle se produit seulement dans l'ensemble

de l'économie, l'absorption de l'oxygène ayant lieu en vertu d'une première réaction opérée aux dépens du sang. L'opinion de Lavoisier varia à cet égard plusieurs fois. Après avoir posé, en 1777, l'alternative précédente, il crut ensuite, dans son travail sur la chaleur animale, publié avec Laplace en 1783, pouvoir affirmer que la combustion avait lieu dans le poumon même ; mais quelques années après, dans les recherches sur la respiration exécutées avec Seguin, il retomba dans ses doutes primitifs. Depuis, la question a été tranchée par la découverte de l'action propre des globules du sang sur l'oxygène, et de l'aptitude de l'hémoglobine à former avec ce gaz dans le poumon un composé défini peu stable, qui transporte ensuite l'oxygène au sein des tissus et le cède aisément aux diverses substances oxydables de l'économie. Les découvertes de Cl. Bernard sur le composé analogue, formé par l'union de l'oxyde de carbone et de l'hémoglobine, ont assigné au rôle chimique des globules un caractère encore plus précis.

Mais la question fondamentale de la localisation et du partage de la production de la chaleur, entre le poumon et les tissus, est restée indécise, faute de données expérimentales. Ce sont ces données que j'ai essayé de déterminer par des expériences. J'ai mesuré, en effet, la chaleur dégagée lorsque l'oxygène se fixe dans le sang et avant qu'il ait eu le temps de produire de l'acide carbonique. L'expérience est fort délicate, à cause de la petitesse du poids d'oxygène fixé et des quantités de chaleur produites, de l'élimination de l'acide carbonique, enfin de la difficulté de mesurer exactement les uns et les autres, dans des conditions simultanées.

Les détails des déterminations et des calculs sont donnés dans mon mémoire. Je me bornerai à reproduire ici les chiffres définitifs, chiffres voisins de la saturation du sang par l'oxygène.

100 vol. de sang ont absorbé	dans une expérience...	$20^{vol},2$	d'oxygène
— —	dans une autre........	18,5	—

La chaleur dégagée rapportée au poids moléculaire de l'oxygène, $O^4 = 32$ grammes, s'est élevée à $+15^{Cal},2$.

Ce chiffre notable est comparable à la chaleur de formation des composés oxygénés véritables, formés en vertu d'affinités faibles, tels que l'oxyde d'argent, lequel dégage pour 32 grammes d'oxygène, précisément $+14^{Cal},0$; ou le bioxyde de baryum (depuis la baryte) : $+24^{Cal},2$; ou bien encore le bioxyde de plomb (depuis le protoxyde) : $+24^{Cal},5$, etc.

Avant d'examiner les conséquences qui en résultent, au point de

vue de la chaleur animale, donnons encore les résultats des mesures semblables que j'ai faites avec l'oxyde de carbone et le sang. Deux déterminations faites, avec du sang recueilli l'un depuis vingt-quatre heures, l'autre depuis quarante-huit heures, ont donné : pour $C^2O^2 = 28$ grammes, absorbé : $+ 18^{Cal},7$. Ce chiffre est de l'ordre de celui observé avec l'oxygène, mais un peu supérieur, comme on pouvait s'y attendre : la combinaison d'hémoglobine et d'oxyde de carbone étant, d'une part, dissociable par le vide, comme celle de l'oxygène ; mais l'oxyde de carbone déplaçant, d'autre part, l'oxygène dans cette dernière combinaison. Les nombres observés sont donc d'un ordre de grandeur conforme aux prévisions de la théorie.

Attachons-nous maintenant à la combinaison de l'oxygène avec le sang. Le nombre $+ 15^{Cal},2$ représente la chaleur dégagée dans cette réaction, telle qu'on peut l'admettre accomplie au sein du poumon. C'est à peu près le septième de la chaleur d'oxydation du carbone par le même poids d'oxygène ($+ 97^{Cal},65$), chaleur d'oxydation qui fournit, d'après les faits connus, une première estimation approchée de la chaleur animale.

La chaleur animale peut donc être décomposée en deux parties : une première portion, le septième environ, qui se dégagerait dans le poumon même, par la fixation de l'oxygène ; tandis que les six autres septièmes se développeraient au sein de l'économie, par les réactions proprement dites d'oxydation et d'hydratation. Je n'ai pas besoin d'insister sur l'importance de cette détermination, qui résout pour la première fois un problème de répartition de la chaleur animale posé depuis un siècle.

Ce problème, à son tour, en a soulevé un autre, celui de l'élévation de la température du sang dans le poumon, problème diversement résolu jusqu'ici. Il ne pouvait en être autrement, car il serait facile de montrer, en s'appuyant sur les données nouvelles présentées ci-dessus, que le sang peut être tantôt refroidi, tantôt réchauffé dans le poumon, suivant les conditions de température et d'état hygrométrique du milieu ambiant, et sans doute aussi, suivant les conditions normales ou pathologiques du milieu intérieur.

La quantité $+ 15^{Cal},2$ est strictement applicable à la chaleur dégagée par 32 grammes d'oxygène fixés sur le sang dans le poumon, pour le cas où l'on respire dans une atmosphère saturée d'humidité, à la température du sang, c'est-à-dire vers 37°. De telles conditions sont réalisées souvent sous les tropiques : je les

ai observées moi-même à Assouan, dans la Haute-Égypte, sur le Nil, vers minuit. Mais il convient d'en déduire la chaleur absorbée par la réduction en gaz de l'acide carbonique, préalablement dissous et pris sous un volume à peu près égal à celui de l'oxygène, soit $+ 5^{Cal},6$, en adoptant le chiffre observé avec l'eau pure : ce qui réduit à $+ 9^{Cal},2$ la chaleur réellement dégagée. Dans ce cas, le sang éprouvera dans le poumon une *élévation de température* un peu inférieure à un dixième de degré, pour la richesse en plasma définie par la densité ci-dessus ; *a fortiori*, la température du sang s'élèverait-elle dans le poumon, si la température ambiante de l'air saturé de vapeur d'eau était plus haute.

Au contraire, supposons une température ambiante de 0°, un air absolument privé de vapeur saturée, d'humidité ou d'eau, et une respiration telle que l'air soit rejeté au dehors à la température du sang, + 37° ; admettons, en outre, que l'air cède 4 centièmes de son volume d'oxygène au sang, en gagnant 4 centièmes d'acide carbonique. Dans ce cas, le calcul montre que l'échauffement de l'air absorbe environ 6 Calories, et sa saturation par la vapeur d'eau, $+ 15^{Cal},0$, en tout $+ 21^{Cal},0$. La chaleur mise en jeu dans le poumon sera donc

$$+ 9,2 - 21,0 = - 11^{Cal},8 ;$$

et elle répondra à un *abaissement de température* du sang d'un dixième de degré environ. Ainsi l'absorption de l'oxygène tend à élever la température du sang dans le poumon, tandis que la production de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau tendent à l'abaisser. La température de l'air ambiant agit dans un sens ou dans l'autre, suivant qu'elle est plus élevée ou plus basse que celle de l'être vivant.

Les conditions de la vie normale, dans nos climats, sont, en réalité, intermédiaires entre ces conditions extrêmes ; et il serait facile de démontrer que l'air pris à 15°, à un terme un peu inférieur à son degré de saturation hygrométrique et sortant des poumons avec une température de 30°, ce qui est voisin des conditions moyennes de la vie humaine parmi nous, donne lieu à des effets à peu près compensés, au point de vue de l'élévation de la température du sang, en vertu d'une sorte de balancement naturel, qui tend à maintenir l'équilibre physiologique entre d'étroites limites. Mais on peut réaliser à cet égard des conditions fort diverses, surtout si l'on fait intervenir, en outre, des circonstances pathologiques, qui diminuent ou qui accroissent la dose relative de l'oxygène consommé aux dépens de l'air.

N° 30. — Sur les différents états des carbones-graphites et sur les dérivés chimiques qui leur correspondent; par MM. BERTHELOT et P. PETIT.

L'étude de l'isomérie dans les corps simples, autrement dite *allotropie*, est l'une des recherches qui font pénétrer le plus avant dans la constitution de la matière et dans celle des éléments chimiques; celle des isoméries du carbone est particulièrement intéressante. En examinant les états multiples du carbone, l'un de nous a cherché à les expliquer, en général et en particulier, par les condensations polymériques du véritable élément désigné sous ce nom, lequel n'a point d'existence permanente à l'état libre de molécule simple, étant caractérisé surtout par l'équivalent ou poids atomique qu'il possède dans ses combinaisons (1). Ces condensations multiples sont manifestées, d'une part, par les conditions de formation des divers états du carbone libre, lequel ne se sépare pas des autres éléments par dissociation directe, mais par voie de décompositions progressives en formant des composés à poids moléculaire de plus en plus élevé. D'autre part, elles sont démontrées en sens inverse par les oxydations et hydrogénations successives de ces carbones condensés, qui régénèrent des dérivés oxydés et hydrogénés de condensation corrélative. Les graphites en particulier, lorsqu'on les oxyde par voie humide, à basse température, forment des composés ternaires, dont l'un des termes a été découvert par Brodie; mais M. Berthelot a montré depuis qu'il existe plusieurs états différents ou graphites chimiquement distincts, formant chacun un oxyde graphitique particulier, lequel engendre un oxyde hydrographitique et un oxyde pyrographitique correspondants et peut en être régénéré, avec la spécialité de ses caractères primitifs (2).

C'est l'étude de ces différents graphites et des séries de composés correspondants que nous nous sommes proposé d'approfondir davantage par l'analyse et les réactions chimiques d'abord, puis par la mesure des chaleurs de combustion et de formation.

Chacun d'eux, en effet, possède une composition propre, et fournit un dérivé pyrogéné différent par sa composition, et chacun d'eux possède une chaleur de combustion et de formation qui le caractérise.

Nous nous occuperons d'abord du côté chimique de la question.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4ᵉ série, t. 9, p. 475; 1866, et t. 19, p. 396; 1870.

(2) Même recueil, 4ᵉ série, t. 19, p. 405.

I. *Graphite de la fonte.* — Nous avons préparé l'oxyde correspondant, par les procédés décrits dans le mémoire cité plus haut. L'analyse de ce corps, séché à 110°, a fourni

C	62.7
H	1.3
O	36.0
	100.0

L'azote a été trouvé égal à 0,07, c'est-à-dire négligeable. Les cendres (0,75), composées de silice, oxyde de fer, etc., ont été déduites.

Ces nombres peuvent être représentés par une formule empirique, telle que $C^{14}H^{2}O^{6}$, ou son multiple $C^{56}H^{8}O^{24}$, que nous emploierons, non comme formule rationnelle, mais comme terme de comparaison. Pour en établir le poids moléculaire, nous avons déterminé la dose de baryte fixée dans une liqueur titrée, sans soumettre le produit à aucun lavage susceptible de l'altérer. La limite de saturation est assez lente à atteindre, à cause de la forme insoluble du produit et elle tend à être fixée trop bas. Elle a été trouvée de 54 centièmes, chiffre voisin de 1 équivalent (76^{gr},5) pour $C^{14}H^{2}O^{6}$, ou de 4 équivalents pour son multiple.

Ce décomposé déflagre subitement, lorsqu'il est porté à une certaine température. Sa décomposition, effectuée dans un tube scellé, par un échauffement aussi régulier que possible, a produit de l'eau, de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone : ces deux derniers dans le rapport de deux volumes du premier gaz pour trois du second; leurs poids réunis représentaient sensiblement le tiers du poids de l'oxyde graphitique.

L'*oxyde pyrographitique* ainsi obtenu, malgré son apparence noire, est loin d'être du carbone pur. Il a fourni à l'analyse (cendres déduites)

C	86.55
H	0.70
O	12.75
	100.00

Ces nombres répondent à peu près à la formule empirique $C^{22}H^{6}O^{10}$.

Le poids moléculaire a été constaté par la dose de baryte fixée, comme plus haut. Elle a été trouvée de 10 centièmes, chiffre voisin d'un équivalent pour la formule ci-dessus.

La formule suivante représente avec une exactitude suffisante

la décomposition qui donne naissance à l'oxyde pyrographitique :

$$2C^{56}H^{8}O^{24} = 4C^{2}O^{4} + 6\,C^{2}O^{2} + 5H^{2}O^{2} + C^{92}H^{6}O^{10}.$$

II. *Graphite amorphe ou plombagine.* — Son oxyde, préparé récemment, a fourni :

C	56.2
H	1.5
O	42.1
Az	0.1
	100.0

Cendres, 2,2.

L'analyse peut être représentée par la formule $C^{56}H^{10}O^{30} + HO$ ou bien encore $C^{44}H^{8}O^{24}$. Ce corps, traité comme plus haut, a fixé 54,0 centièmes de baryte (BaO); ce qui répond à peu près à un composé quadribasique avec la première formule.

La décomposition en vase scellé a fourni de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, dans des rapports voisins de 3 : 2 ; mais leur poids relatif était un peu plus faible qu'avec le composé précédent.

L'oxyde pyrographitique contenait (cendres déduites) :

C	83.85
H	0.72
O	15.43
	100.00

Ces nombres peuvent être représentés par la formule $C^{88}H^{6}O^{12}$.

La décomposition pyrogénée qui forme ce composé répondrait à

$$2C^{56}H^{10}O^{30}.HO = 5C^{2}O^{4} + 7C^{2}O^{2} + 8H^{2}O^{2} + C^{88}H^{6}O^{12}.$$

III. *Graphite électrique.* — Les différentes espèces de carbone et le diamant lui-même se transforment en un graphite, sous l'influence du feu électrique, et cette transformation a lieu également dans la partie volatilisée et dans la partie simplement échauffée. Elle commence déjà à se produire dans la portion de charbon portée à la température la plus haute, sous l'influence d'une simple combustion vive. Le graphite formé par l'incandescence électrique jouit de propriétés spéciales. Il fournit notamment un oxyde graphitique, qui se distingue des deux autres par sa couleur, son aspect, son mode de déflagration et la nature de son oxyde pyrographitique.

Grâce à l'obligeance de M. Fontaine, l'électricien bien connu,

nous avons pu nous procurer une certaine quantité de carbone, tant volatilisé que porté à l'incandescence dans l'arc électrique. Malheureusement, ce produit est un mélange de carbone ordinaire et de graphite.

L'analyse de l'oxyde du graphite électrique a fourni :

C	51.95
H	1.55
O	46.35
Az	0.15
	100.00

Cendres 1,1.

Ces nombres peuvent être représentés par la formule empirique $C^{36}H^{10}O^{38}$ ou bien encore $C^{32}H^{6}O^{23}$.

On n'a pas analysé l'oxyde pyrographitique correspondant, faute de matière première.

Quoi qu'il en soit, la composition des trois oxydes graphitiques caractérise chacun d'eux comme une espèce chimique spéciale, l'oxyde du graphite de la fonte renfermant : 62,7 centièmes de carbone ; l'oxyde du graphite amorphe (plombagine) : 56,2 centièmes, et l'oxyde du graphite électrique : 51,95. Ces énormes écarts deviennent plus manifestes encore, si l'on rapporte tous ces corps à un même nombre d'équivalents de carbone, comme nous l'avons fait : ce qui donne, en outre, des formules susceptibles d'être rapportées à des acides quadribasiques, formules que nous ne donnons d'ailleurs que sous toute réserve et pour fournir des termes de comparaison. Si, par surcroît, on suppose, comme on paraît obligé de le faire d'après leur mode de génération, que l'hydrogène fixé dans ces acides se trouvait auparavant à l'état d'eau, on obtient les relations que voici :

Oxyde de la fonte..............	$C^{56}O^{16} + 4H^2O^2$		
Oxyde de la plombagine.......	$C^{56}O^{20} + 5H^2O^2$	ou	$C^{44}O^{16} + 4H^2O$
Oxyde électrique..............	$C^{56}O^{28} + 5H^2O^2$	ou	$C^{32}O^{16} + 3H^2O^2$

En rapportant tous ces corps à une même dose de carbone, on voit que la dose d'oxygène de ces divers oxydes va en croissant d'une façon régulière, en supposant que les carbones polymérisés dont ils dérivent soient isomères entre eux, avec des capacités de saturation différentes pour l'oxygène.

Mais les comparaisons peuvent être faites d'une manière préférable peut-être, en admettant qu'une même dose d'oxygène, telle que O^{16}, est unie dans ces trois corps à des carbones diversement condensés, à savoir $2C^{28}$ dans le premier ; $2C^{22}$ dans le second ;

$2C^{16}$ dans le troisième ; ces condensations croissant suivant une progression régulière. Chaque graphite représenterait ainsi un radical simple différent, lequel persisterait dans ses combinaisons, comme Brodie l'avait déjà supposé pour l'un d'entre eux. Cette interprétation pourrait même être étendue aux autres états du carbone.

N° 31. — Chaleur de combustion et de formation des oxydes graphitiques et pyrographitiques ; par MM. BERTHELOT et P. PETIT.

Nous avons brûlé les divers oxydes graphitiques et pyrographitiques dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique.

I. — *Graphite de la fonte.*

Oxyde du graphite de la fonte. — Chaleur de combustion pour 1 gramme à v. c : $4720^{Cal},1$ vers 20° ; ce qui fait pour les 536 grammes de la formule empirique

$$C^{56}H^{8}O^{24} + 96O = 28C^{2}O^{4} + 4H^{2}O^{2} \ldots\ldots\ldots \begin{cases} 2530^{Cal},0 \text{ à v. c.} \\ 2527,7 \text{ à p. c.} \end{cases}$$

Oxyde pyrographitique de la fonte. — Chaleur de combustion pour 1 gramme, à v. c. : $7021^{Cal},4$; ce qui fait pour les 638 grammes de la formule empirique

$$C^{92}H^{6}O^{10} + 180O = 46C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2} \ldots\ldots\ldots \begin{cases} 4479^{Cal},4 \text{ à v. c.} \\ 4478,8 \text{ à p. c.} \end{cases}$$

On déduit de ces nombres la chaleur de formation depuis les éléments :

Oxyde graphitique : $56C + 8H + 24O = C^{56}H^{8}O^{24}$.

	Cal
Depuis le carbone diamant................	+388,7
Depuis le carbone graphite	+412,7

Soit pour $C^{2} = 12$ (diamant) : $+ 13^{Cal},9$.

Oxyde pyrographitique : $92C + 6H + 10O = C^{92}H^{6}O^{10}$.

	Cal
Depuis le carbone diamant................	+66,0
Depuis le carbone graphite................	+89,0

Soit, pour $C^{2} = 12$ (diamant) : $+ 1^{Cal},4$.

Mais ces chiffres ne donnent pas une idée exacte du phénomène, une portion de l'oxygène du composé ayant été fixée sous forme d'eau, au moment de sa formation et, par conséquent, répondant à une perte d'énergie que nous ne pouvons évaluer exactement.

Observons seulement qu'en la déduisant, avec sa valeur totale, on arriverait, pour chaque double équivalent ou atome d'oxygène fixé au delà de ce nombre, à $+15^{Cal},3$, chiffre inférieur à la chaleur de formation de l'oxyde de carbone : $C^2 + O^2 = +25^{Cal},3$; et *à fortiori* à celle de l'acide carbonique, soit pour O^2 : $+47^{Cal},1$. Ceci explique comment l'oxyde graphitique peut dégager de la chaleur en produisant de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, par sa transformation pyrogénée; et même pourquoi l'excès d'énergie ainsi développé s'emmagasine en partie dans l'oxyde pyrographitique de façon à en former un composé endothermique, ayant absorbé environ -8^{Cal} pour 12 grammes de carbone qu'il renferme.

Enfin, nous pouvons calculer la chaleur dégagée dans la décomposition explosive qui transforme l'oxyde graphitique en oxyde pyrographitique.

$$2C^{56}H^{8}O^{24} = 4C^{2}O^{4} + 6C^{2}O^{2} + 5H^{2}O^{2} + C^{92}H^{6}O^{10}, \text{ dégage} \ldots \quad +162^{Cal},6$$

Soit $156^{Cal},5$ par gramme. Pour évaluer la température développée pendant cette décomposition, il faudrait savoir la chaleur spécifique de l'oxyde pyrographitique; mais on ne doit pas être éloigné de la vérité en admettant la valeur 0,25 pour la chaleur spécifique moyenne des produits de la réaction. Cela donnerait environ 600° pour la température de déflagration, chiffre qui s'accorde avec l'incandescence locale et incomplète des produits.

Les principales conditions de formation et de métamorphose de l'oxyde graphitique de la fonte sont donc expliquées par les données thermochimiques.

II. — *Graphite amorphe de la plombagine.*

Oxyde de la plombagine. — Chaleur de combustion pour 1 gramme : $4431^{Cal},4$ vers 16°; ce qui fait pour les 595 grammes de la formule empirique :

$$C^{56}H^{10}O^{30}.HO + 92O = 28C^{2}O^{4} + 5,5H^{2}O^{2} \ldots \left\{ \begin{array}{l} 2637^{Cal},7 \text{ à v. c.} \\ 2633,8 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

Oxyde pyrographitique correspondant. — Chaleur de combustion pour 1 gramme : $6598^{Cal},4$ ce qui fait pour les 630 grammes de la formule empirique :

$$C^{88}H^{6}O^{12} + 170O = 44C^{2}O^{4} + 3H^{2}O^{2} \ldots \left\{ \begin{array}{l} 4157^{Cal},0 \text{ à v. c.} \\ 4156,1 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

Chaleur de formation depuis les éléments :

Oxyde graphitique de la plombagine

$$56C + 10H + 30O + HO = C^{56}H^{10}O^{30}.HO.$$

	Cal
Depuis le carbone diamant................	+351,6
Depuis le carbone graphite................	+365,6

Soit pour $C^2 = 12$ grammes (diamant) : + $12^{Cal},5$.

Oxyde pyrographitique correspondant

$$88C + 6H + 12O = C^{88}H^{6}O^{12}.$$

	Cal
Depuis le carbone diamant................	+200,1
Depuis le carbone graphite................	+222,1

Soit, pour $C^2 = 12$ grammes (diamant) : $+4^{Cal},5$.

III. — *Graphite électrique.*

Oxyde du graphite électrique. — Chaleur de combustion pour 1 gramme $4009^{Cal},3$, vers 14° ; ce qui fait pour les 650 grammes de la formule empirique :

$$C^{56}H^{10}O^{38} + 84O = 28C^2O^4 + 5H^2O^2 \ldots\ldots\ldots \begin{cases} 2606{,}05 \text{ à v. c.} \\ 2602{,}0 \text{ à p. c.} \end{cases}$$

(Cal)

Chaleur de formation depuis les éléments :

Oxyde graphitique électrique

$$56C + 10H + 38O = C^{56}H^{10}O^{38}.$$

	Cal
Depuis le carbone diamant................	+383,0
Depuis le carbone graphite................	+397,0

Soit, pour $C^2 = 12$ grammes (diamant) : $13^{Cal},7$.

Si nous comparons les chaleurs de formation des dérivés des divers graphites, nous pourrons observer d'abord que les chaleurs de combustion et de formation des divers oxydes graphitiques sont fort différentes les unes des autres et caractéristiques, soit qu'on les rapporte à l'unité de poids, soit qu'on les représente par des formules. Si nous cherchons à comparer de plus près la chaleur de formation, rapportons tous les composés, pour éviter toute hypothèse, à un même poids de carbone, tel que $C^2 = 12$ grammes.

Soient d'abord les deux oxydes pyrographitiques, leurs chaleurs de formation rapportées au même poids de carbone, $C^2 = 12$, soit $+4^{Cal},5$ et $+1^{Cal},4$ sont bien plus faibles que celles des oxydes générateurs. Ce qui signifie que l'oxyde de carbone et l'acide carbonique formés au moment de la déflagration n'ont pas dégagé l'intégralité de leur chaleur; mais qu'ils ont laissé une certaine réserve d'énergie dans le composé condensé et complémentaire : conformément à ce qui se passe dans un grand nombre de réactions pyrogénées.

Les chaleurs de formation des trois oxydes graphitiques eux-

mêmes, rapportées à un même poids de carbone, sont représentées par les nombres respectifs : $13^{Cal},9$; $12^{Cal},5$; $13^{Cal},7$: nombres fort voisins, malgré la différence considérable des doses d'oxygène fixées, lesquelles varient (en déduisant l'hydrogène à l'état d'eau) comme les nombres 4, 5 et 7. Cette similitude dans la chaleur dégagée par des oxydations aussi inégales caractérise plus profondément la spécialité des divers radicaux graphites et celle des oxydes qui en dérivent.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Appareil pour la mesure des densités de vapeur sous pression réduite; J. F. EYKMAN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2754). — Simple modification des appareils de V. Meyer; voir les détails et la figure dans le mémoire original. Une disposition particulière assure la chute du petit tube renfermant la prise d'essai. De plus, l'appareil est plein d'un gaz inerte raréfié et la densité de vapeur se déduit de l'accroissement de pression lu sur un manomètre barométrique à tube assez étroit. Ce manomètre est à siphon; la courte branche est, avant la volatilisation de la substance, entièrement pleine de mercure, de telle sorte qu'on peut, au lieu de lire la dépression sur l'échelle, la calculer en pesant le mercure déversé (c'est une sorte de *manomètre à poids*). Résultats satisfaisants. L. B.

Sur la correction thermométrique due à ce que la tige sort du bain; E. RIMBACH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3072). — On fait le plus souvent cette correction au moyen de la formule de Kopp, dont la démonstration est évidente : soit T la température indiquée par l'instrument, t celle de la portion de tige qui sort du bain (on mesure cette température au moyen d'un thermomètre auxiliaire dont le réservoir est appliqué contre la tige, δ le coefficient de dilatation apparente du mercure, n le nombre de divisions occupées hors du bain par la colonne de mercure, il faut retrancher de la température T la quantité $n\delta(T-t)$.

MM. Holtzmann (*Handwort. d. Ch.*, t. **7**, p. 368) et Thorpe (*Chem. Soc.*, t. **37**, p. 160) proposent de faire $\delta = 0,000135$ ou 0,000143 au lieu de sa vraie valeur 154. M. Mousson (*Pogg. Ann.*,

t. **128**, p. 311) prend pour correction $(n\delta - E)(T - t)$, où E est une constante spécifique de chaque thermomètre, t étant la température de l'air ambiant. M. Wüllner (*Experiment. Phys.*, t. **3**, p. 379) prend pour correction $\left(n - \frac{1}{0{,}67557\lambda}\sqrt{\frac{q}{p}}\right)\delta(T - t)$, où λ est la longueur d'un degré en millimètres, p le périmètre de la section droite du canal et q sa surface.

L'auteur, employant des bains de vapeur de divers liquides, a étudié jusqu'à 230° un grand nombre de thermomètres. Il donne des tables de corrections pour plusieurs des thermomètres examinés ; ces tables sont à double entrée et fournissent la correction en fonction des deux variables n et $T - t$, celles-ci variant de 0 à 220°. Il discute les formules précitées, et montre qu'aucune ne répond parfaitement aux observations. L. B.

Sur la théorie de l'auto-oxydation (combustion lente des corps réducteurs); H. TRAUBE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3057). — Article de polémique pure en réponse à une note de M. Hoppe-Seyler (*Ibid.*, p. 2215; *Bull.*, 3e sér., t. **3**), où celui-ci critiquait les vues de l'auteur (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1496; *Bull.*, 3e sér., t. **2**, p. 608). Nous renvoyons à l'original. L. B.

Sur quelques constantes physiques des produits de substitution halogénée de la benzine et du toluène; K. SEUBERT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2519). — Le tableau suivant résume les déterminations de l'auteur.

	DENSITÉ.	INDICE de réfraction.	POINT DE FUSION.
Chlorobenzine	1,10644	1,5243 (1)	Se congèlent dans l'anhydride carbonique solide.
Bromobenzine	1,48972	1,5578	
Iodobenzine	1,82927	1,6189	
o.-chlorotoluène	0,08120	1,5238	
m-chlorotoluène	1,07166	1,5214	Reste en surfusion dans l'anhydride carbonique solide seul; se congèle dans un mélange de CO^2 solide et d'éther.
p.-chlorotoluène	1,06923	1,5199	Fond à 7°,4.
o.-bromotoluène	1,42112	1,5546	Se congèlent dans l'anhydride carbonique solide.
m.-bromotoluène	1,40882	1,5513	
p.-bromotoluène	1,38832	1,5490	Fond à 26°,2.

(1) Se congèle vers −55°, fond vers −40°.

Les densités sont prises à 20°, par rapport à l'eau à 4°. Les indices sont relatifs à la raie D. L'auteur a calculé, d'après les observations, les valeurs des réfractions moléculaires $\frac{M}{d}\frac{n^2-1}{n^2+2}$ et trouve qu'elles s'accordent d'une façon très satisfaisante avec celles qu'on obtient pour chaque corps en additionnant les réfractions moléculaires fictives de chaque élément, tenant compte des trois liaisons doubles ; ces constantes ont été données par M. Conrady (*Zeit. phys. Chem.*, t. **3**, p. 226). L. B.

Sur le poids atomique du ruthénium; A. JOLY (*C. R.*, t. **108**, p. 946). — De l'analyse du bioxyde de ruthénium préparé à l'état de pureté, on déduit pour le poids atomique du ruthénium, 101,41 pour H = 1 et 101,66 pour O = 16. P. A.

Points d'ébullition du sodium et du potassium; E.-P. PERMAN (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 326). — Pour faire cette détermination, l'auteur place du sodium, par exemple, dans un ballon en fer protégé extérieurement par de l'argile, et chauffe celui-ci au rouge. Bientôt le sodium bout et le vase est plein de vapeur de ce métal sous la pression atmosphérique. On introduit alors dans le col du ballon une ampoule de verre peu fusible pleine d'air et ouverte à son extrémité effilée qu'on maintient hors du ballon. Lorsque l'air de l'ampoule s'est librement dilaté, on ferme la pointe et après refroidissement on casse celle-ci sous l'eau. On pèse la quantité d'eau qui est rentrée et celle qui est nécessaire pour remplir l'ampoule, ce qui permet de déduire la température ; autrement dit, on s'est servi, pour l'évaluer, d'un petit thermomètre à air. L'auteur a trouvé ainsi que le sodium bout à 742° et le potassium à 667°. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Solidification de l'anhydride azoteux; BIRHANS (*C. R.*, t. **109**, p. 63). — L'anhydride azoteux, préparé par le mélange du bioxyde d'azote en excès et de l'oxygène est desséché et refroidi à — 54° par le chlorure de méthyle s'évaporant dans l'air sec. On obtient ainsi un beau liquide bleu, qui a pu être solidifié par le mélange de chlorure de méthyle et d'acide carbo-

nique en neige, mélange qui, d'après MM. Cailletet et Colardeau, abaisse la température à — 82°. P. A.

Action de l'hydrogène arsénié sur le permanganate de potassium; D. TIVOLI (*Gazz. chim. ital*, t. **19**, p. 630). — On sait que l'hydrogène arsénié est réduit par le permanganate de potassium avec formation de sesquioxyde de manganèse et d'arséniate de potassium.

L'auteur prouve que cette réaction n'est pas unique, mais qu'elle est accompagnée de la formation d'une petite quantité d'arsénite et de peroxyde de manganèse.

En résumé, l'action de AsH^3 sur le permanganate est exprimée par les équations suivantes

$$AsH^3 + 2KMnO^4 = K^2HAsO^4 + Mn^2O^3 + H^2O,$$

$$AsH^3 + 2KMnO^4 = K^2HAsO^3 + 2MnO^2 + H^2O.$$

G. DE B.

Sur les antimoniates; F. EBEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3044). — On dissout dans l'eau bouillante du pyro-antimoniate acide de sodium pur $Na^2H^2Sb^2O^7.7H^2O$ (il faut 400 centimètres cubes d'eau environ pour dissoudre 1 gramme de sel anhydre) et la solution bouillante limpide est versée dans un excès d'une solution concentrée d'un sel métallique, en même temps qu'on a soin d'agiter constamment. Il se fait des précipités volumineux, faciles à laver; après lavages, ces précipités ont été séchés à l'air, finement pulvérisés et analysés. Presque tous ces sels sont des antimoniates (méta-antimoniates) $R''(SbO^3)^2.xH^2O$. Ceux d'aluminium et de fer (sel ferrique) sont des ortho-antimoniates $R^2(SbO^4)^2.xH^2O$ ou $R^2O^3.Sb^2O^5.xH^2O$.

Sel de baryum $Ba(SbO^3)^2.5H^2O$.

Sel de glucinium $Gl(SbO^3)^2.6H^2O$.

Sel d'argent $AgSbO^3.1,5H^2O$.

Sel de cuivre $Cu(SbO^3)^2.5H^2O$.

Sel de cadmium $Cd(SbO^3)^2.6H^2O$.

Sel do plomb $Pb(SbO^3)^2.5H^2O$.

Sel de zinc $Zn(SbO^3)^2 5H^2O$.

Sel de manganèse $Mn(SbO^3)^2.5H^2O$.

Sels de nickel et de cobalt, $R(SbO^3)^2.xH^2O$. Ces sels s'obtiennent amorphes avec $6H^2O$, cristallisés avec $12H^2O$.

Sel ferrique $Fe^2(SbO^4)^2.7H^2O$.

Sel d'aluminium $Al^2(SbO^4)^2.9H^2O$. L. B.

Recherches sur les sulfites; P.-J. HARTOG (*C. R.*, t. **109**, p. 179, 221 et 436). — *Sulfite de potassium.* — On obtient ce sel anhydre et cristallisé en dissolvant 100 grammes de potasse pure dans 200 grammes d'eau dont on chasse l'oxygène par un courant d'azote; on sature par l'acide sulfureux et on ajoute de nouveau 100 grammes de potasse, dissoute dans la plus petite quantité d'eau possible. On sèche au bain d'huile, en faisant le vide. On obtient une bouillie de cristaux qu'on essore à la trompe dans une atmosphère d'azote. Ces cristaux sont des prismes hexagonaux, aplatis dans le sens de l'axe, modifiés sur les arêtes de base, négatifs.

Ce sel est déliquescent. Il a pour composition SO^3K^2.

Sulfite de sodium SO^3Na^2. — Ce sel a été obtenu par la méthode précédente, mélangé de 1/5 de $SO^3Na^2 + 7H^2O$.

Les cristaux n'ont pas de modifications sur les arêtes.

Sulfite double de potassium et de sodium SO^3KNa. — Obtenu en faisant cristalliser la dissolution de potasse dans le bisulfite de sodium, ce sel ressemble aux précédents.

Sulfite double de potassium et d'ammonium. — En faisant cristalliser dans le vide les sulfites de potassium et d'ammonium en quantités équivalentes, en présence d'un excès d'ammoniaque, on obtient un sel semblable aux précédents et présentant la composition $SO^3(1,14AzH^4)(0,86\ K)$. — Ce sel se dissocie à la température ordinaire. L'auteur décrit ensuite le *sulfite-bisulfite de sodium et de potassium* $2Na^2O.K^2O.4SO^2.9H^2O$, déjà signalé par M. Schwicker (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1730). et le *sulfite-bisulfite de sodium et d'ammonium* (Marignac, *Annales des Mines* (III), t. **12**, p. 1) ainsi que le *métasulfite de sodium* $S^2O^5Na^2$. P. A.

Sur les hyposulfites (I); **A. FOCK** et **K. KLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3096). — *Hyposulfite de potassium.* — *a. Hydrate* $K^2S^2O^3 + 1/3H^2O$. —Ce sel, déjà décrit par MM. Rammelsberg (*Pogg. Ann.*, t. **56**, p. 296) et Kessler (*Ibid.*, t. **74**, p. 274), s'obtient en faisant bouillir une lessive de potasse avec du soufre, traitant ensuite par l'acide sulfureux, évaporant au bain-marie vers 40°, puis à froid dans le vide sec; il forme de grands cristaux limpides. Ce sont des prismes clinorhombiques allongés suivant l'axe de symétrie : $a : b : c = 1,5517 : 1 : 1,2142$; $\beta = 81°20'$. Faces : $p\,a^1\,h^1\,m\,a^{1/2}\,o^{1/2}$.

b. Hydrate $K^2S^2O^3 + 5/3H^2O$. — Ce sel s'obtient en grands cristaux rhombiques lorsqu'on évapore dans le vide sec les eaux-mères de l'hydrate précédent, déjà décrit par MM. Döpping

(*Lieb. Ann. Ch.*, t. **46**, p. 172) et Kessler. Prismes orthorhombiques : $a:b:c = 0,8229:1:1,4372$. Faces : $p\, b^{1/2}\, b^{1/6}\, b^{5/6}\, b^{7/6}$.

L'auteur n'a pu obtenir d'autres hydrates : à 0° on recueille le sel *b* et à 50° le sel *a*.

Hyposulfite de sodium. — Une solution alcoolique de ce sel fournit des cristaux de l'hydrate habituel $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$, avec les formes ordinaires.

Hyposulfite de lithium $Li^2S^2O^3 + 3H^2O$. — On fait la double décomposition entre du sulfate de lithium et de l'hyposulfite de baryum, et on concentre la solution d'abord au bain-marie, puis à froid dans le vide sec. Le liquide sirupeux se concrète en une masse de grandes aiguilles incolores, très déliquescentes, solubles dans l'alcool, même absolu. Lorsqu'on le chauffe, le sel dégage de l'eau, puis du soufre, et laisse un résidu formé de sulfate et de sulfure de lithium.

Hyposulfite d'ammonium $(AzH^4)^2S^2O^3$. — On traite par l'acide sulfureux du polysulfure d'ammonium, et on concentre la solution d'abord au bain-marie, puis dans le vide sec ; on obtient ainsi des cristaux tabulaires ou aciculaires, inaltérables à l'air, que M. Rammelsberg a décrits (*Handb. d. kryst. phys. Ch.*, t. **1**, p. 489) comme renfermant $1/3H^2O$, mais qui sont en réalité anhydres. Ce sel avait déjà été obtenu en écailles cristallines et décrit comme anhydre par M. Arppe (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **96**, p. 113), dans les résidus d'une préparation de paranitraniline. Cristaux clinorhombiques sensiblement isomorphes avec le sel potassique à $1/3H^2O$. On a $a:b:c = 1,5677:1:1,3575$; $\beta = 85°26'$. Faces : $p\, h^1\, m\, b^{1/2}\, o^2\, a^2$. Macles *p*, clivage *p*. L. B.

Sur l'hyposulfate sodico-barytique; C. KRAUT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p, 255). — Le sel double qu'a fait connaître autrefois l'auteur, $S^2O^6Na^2.S^2O^6Ba + 4H^2O$ doit, d'après les dernières recherches de M. Kluss sur les hyposulfates, être considéré non comme un sel double proprement dit, mais comme un mélange isomorphe ; sa composition n'est en effet pas constante.

ED. W.

Action par la voie sèche des méta-, pyro-, et ortho-arséniates alcalins sur les oxydes alcalino-terreux; LEFÈVRE (*C. R.*, t. **108**, p. 1058). — La *baryte* se dissout dans le méta-arséniate de potassium en fusion. En lavant à la glycérine, puis à l'alcool absolu, on obtient des cristaux prismes orthorhombiques, présentant la composition $As^2O^5.2BaO$.

En employant le chlorure de baryum, on obtient le même résultat. Avec le chlorure de potassium comme fondant, on peut obtenir, suivant les proportions, soit un arséniate, soit une apatite, soit une magnésite arséniées.

Le pyro- et l'ortho-arséniate de potassium, additionnés de chlorure de potassium, donnent de petits prismes transparents

$$As^2O^5,2BaO,K^2O.$$

Avec les sels de sodium correspondants, on a de larges lamelles cubiques $As^2O^5.3BaO$.

La *strontiane* et le méta arséniate de potassium donnent des cristaux $As^2O^5.2SrO$. Avec le chlorure de potassium et le pyro- ou l'ortho-arséniate, on a : $2SrO.K^2O.As^2O^5$.

La *chaux*, dans des conditions analogues, donne :

$$As^2O^5.2CaO;\ As^2O^5.2CaO.K^2O;$$

$$As^2O^5 2CaO.Na^2O;\ 2As^2O^5.3CaO.3Na^2O.$$ P. A.

Préparation du manganèse métallique au moyen du chlorure de manganèse et du magnésium ; E. GLATZEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2857). — Après avoir déshydraté le chlorure de manganèse cristallisé, on pulvérise la masse et on en mélange 100 grammes avec 200 grammes de chlorure de potassium pulvérisé et parfaitement sec ; on tasse le tout dans un creuset de Hesse muni de son couvercle et on chauffe vers le rouge, en évitant de dépasser la température où les chlorures commencent à s'évaporer. Lorsque la masse est en fusion tranquille, on ajoute en 4 ou 5 portions 15 grammes de magnésium en morceaux de 3 à 4 grammes; la réaction se fait assez tranquillement. Lorsqu'elle est terminée, on recouvre le creuset et on pousse le feu jusqu'au rouge le plus vif. Après refroidissement, on trouve un culot métallique au fond du creuset, accompagné de quelques grenailles, disséminées au milieu des chlorures fondus. Avec les quantités indiquées, on peut préparer de 20 à 25 grammes de manganèse.

Le métal ainsi obtenu se brise en morceaux sous l'action de forts coups de marteau, il est plus dur qu'une lime d'acier. La cassure est inégale, d'un blanc grisâtre. Le métal est inaltérable dans l'air sec mais se rouille très aisément à l'air humide ; il est très attaquable aux acides. Il n'est pas attiré le moins du monde par un fort aimant. L'analyse a montré que le métal ne renferme que des traces de magnésium; certains morceaux un peu plus durs que les

autres étaient très légèrement silicifères. Densité 7,3921 en moyenne à 22°. L. B.

Action de l'hyposulfite de sodium sur les sels métalliques; G. VORTMANN et C. PADBERG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2637). — Les auteurs ont déjà publié un travail sur le même sujet (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 165); ils le complètent aujourd'hui et critiquent les formules des sels obtenus par M. Jochum dans sa thèse (Berlin, 1885), portant le même titre que le présent mémoire.

Hyposulfite de sodium et de plomb. — A une solution concentrée d'acétate de plomb, on ajoute de l'hyposulfite de sodium en solution concentrée, jusqu'à redissolution du précipité d'hyposulfite de plomb. On ajoute un excès d'alcool; il se forme une couche huileuse, qui, agitée au contact de nouvelles quantités d'alcool absolu, finit par se prendre en masse cristalline. Le sel est lavé à l'alcool absolu, puis à l'éther, et enfin essoré avec du papier à filtre. L'analyse conduit à la formule $PbS^2O^3.3Na^2S^2O^3.12H^2O$.

Le sel obtenu par Jochum n'était sans doute qu'un mélange du précédent avec le sel $PbS^2O^3.2Na^2S^2O^3$ décrit par Lenz. Ce sel est blanc; il se décompose spontanément à la longue, rapidement lorsqu'on fait bouillir sa solution aqueuse.

Hyposulfite sodico-thalleux. — En opérant de même, sauf remplacement de l'acétate de plomb par du sulfate thalleux, on obtient de petites aiguilles feutrées du sel $Tl^2S^2O^3.2Na^2S^2O^3.8H^2O$.

Hyposulfites de cadmium; hyposulfites de sodium et de cadmium. — Le sel simple se prépare en triturant avec un peu d'eau molécules égales de sulfate de cadmium et d'hyposulfite de baryum : on filtre et on ajoute de l'alcool à la liqueur filtrée. Il se sépare une couche huileuse, qui se prend au bout de quelque temps en masse cristalline jaunâtre, de composition $CdS^2O^3.2H^2O$.

Lorsqu'on mélange en solution aqueuse molécules égales de nitrate de cadmium et d'hyposulfite de sodium et qu'on ajoute de l'alcool, on voit cristalliser des aiguilles blanc-jaunâtre du sel $3CdS^2O^3.Na^2S^2O^3.9H^2O$.

En opérant de même, mais prenant poids égaux de nitrate de cadmium et d'hyposulfite de sodium, on obtient un sel en fines aiguilles blanc-jaunâtre, de composition $2CdS^2O^3.Na^2S^6O^3.7H^2O$.

Si l'on opère encore de même, mais avec un grand excès d'hyposulfite, on voit se former, par addition d'alcool, une couche huileuse, qui, agitée au contact de nouvelles quantités d'alcool absolu, se prend en masse cristalline formée de petites lamelles jaunes :

c'est le sel $CdS^2O^3.3Na^2S^2O^3.9H^2O$. Ce sel s'effleurit dans le vide sec en perdant $4H^2O$. Jochum avait obtenu un corps de même composition, mais avec 16 molécules d'eau.

Hyposulfite de sodium et de zinc. — On mélange volumes égaux de solutions aqueuses saturées d'iodure de zinc et d'hyposulfite de sodium et on ajoute de l'alcool. Il se dépose après agitation une couche huileuse, incolore, très limpide, qui ne cristallise pas même après agitation prolongée au contact de nouvelles quantités d'alcool absolu. Cette liqueur, évaporée dans le vide sec, fournit, au bout de quelques jours, une masse gommeuse de composition

$$2ZnS^2O^3.3Na^2S^2O^3.10H^2O.$$

Cette matière est très déliquescente et se décompose peu à peu en fournissant du sulfure de zinc.

Hyposulfites ferreux et sodico-ferreux. — Le sel simple s'obtient à la façon de celui de cadmium (voyez plus haut), en partant du sulfate ferreux et de l'hyposulfite de baryum. Après filtration, la liqueur est additionnée d'un mélange d'alcool et d'éther; il se dépose une couche huileuse, verte, qui donne au bout de quelques jours de petits cristaux verts, ayant pour composition $FeS^2O^3.5H^2O$. Ce sel est très soluble dans l'eau; l'eau bouillante le décompose avec dépôt d'hydrate ferrique.

Si l'on additionne d'alcool un mélange équimoléculaire de solution d'iodure ferreux et d'hyposulfite de sodium, on voit se déposer une huile vert clair, qui, agitée avec de l'alcool absolu, se prend en masse cristalline, très soluble dans l'eau, très altérable même à sec. Ce sel répond à la formule $FeS^2O^3.3Na^2S^2O^3.8H^2O$.

Hyposulfites manganeux et sodico-manganeux. — Le sel simple $MnS^2O^3.5H^2O$, décomposable par l'eau bouillante avec dépôt de sulfure manganeux, se prépare absolument à la façon du sel ferreux (voyez plus haut).

Jochum avait obtenu un sel double de sodium en fines aiguilles bleu d'acier; en suivant les indications de ce chimiste, l'auteur a obtenu un sel de même composition $MnS^2O^3.2Na^2S^2O^3.16H^2O$, mais de nuance rose pâle.

Hyposulfite sodico-cobalteux. — Le sel décrit par Jochum n'a pu être obtenu; en partant du chlorure de cobalt et de l'hyposulfite de sodium, et procédant comme pour le sel de zinc (voyez plus haut), on obtient par addition d'alcool une couche huileuse incristallisable, qui se prend, dans le vide sec, en une masse gommeuse bleue, de composition $CoS^2O^3.3Na^2S^2O^3.15H^2O$.

Hyposulfite de nickel ammoniacal. — On ne réussit pas à préparer de sel double sodique : en suivant les indications de Jochum, on obtient toujours, même après recristallisation, le sel $NiS^2O^3.6AzH^3.3H^2O$. L. B.

Action du soufre sur quelques solutions de sels métalliques; G. VORTMANN et **C. PADBERG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2642). — On a depuis longtemps remarqué que certains sels métalliques donnent, par ébullition avec du soufre, un dépôt de sulfure; ceci a lieu notamment pour les sels d'argent, d'après MM. Senderens et Filhol (*C. R.*, t. **98**, p. 152, et t. **104**, p. 175), tandis que les sels cuivriques ne donnent pas de réaction avec le soufre. D'autre part, les travaux de Wicke (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **82**, p. 146) et Parkmann (*Jahresber.* 1861, p. 129) montrent que la réaction est singulièrement favorisée par la présence de corps réducteurs (hydrogène naissant, acide sulfureux, sels ferreux, etc.). Les recherches des auteurs tendent à prouver que la réaction est surtout nette avec les sels susceptibles de passer à un degré supérieur d'oxydation; alors le soufre non seulement précipite une partie du métal à l'état de persulfure, mais encore fait passer une quantité équivalente du métal à l'état de sel au maximum.

Ainsi, si l'on fait bouillir pendant quelques heures au réfrigérant ascendant une solution de chlorure stanneux avec de la fleur de soufre, on voit se faire un dépôt jaune de sulfure stannique, sans dégagement d'acide sulfhydrique. En même temps il s'est fait du chlorure stannique, suivant la réaction

$$2SnCl^2 + 2S = SnS^2 + SnCl^4.$$

On obtient le même phénomène avec une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux, ou encore avec une solution aqueuse de nitrate mercureux :

$$Cu^2Cl^2 + S = CuS + CuCl^2,$$

$$Hg^2(AzO^3)^2 + S = Hg(AzO^3)^2 + HgS.$$

Le chlorure mercureux réagit de même, seulement la réaction est plus lente, à cause de l'insolubilité du sel.

Mais les sels d'argent insolubles ne réagissent pas, ou très peu. Il n'y a pas non plus de réaction avec les sulfates de manganèse, fer, nickel, zinc, cadmium, ni avec les solutions chlorhydriques de chlorures de bismuth, antimoine, acides arsénieux ou arsénique.

L. B.

Sur la réaction de l'acide sulfureux vis-à-vis des sels de cobaltamines; G. VORTMANN et G. MAGDEBURG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2630). — En faisant réagir l'acide sulfureux sur des sels cobaltammoniacaux, Berglund avait en 1874 obtenu des sulfites doubles cobaltiques de formule générale $Co^2(SO^3R)^6$, où R représente un métal. Les auteurs, en traitant de même des sels de cobaltamines, ont préparé une série de sels doubles, peu stables, dont quelques-uns sont constitués à la façon des sels xanthocobaltiques ou roséocobaltiques. On peut exprimer la composition de ces sels par les formules générales :

(1) $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)^3$,

(2) $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)^2(SO^3R)^2$,

(3) $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)(SO^3R)^4$,

(4) $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3R)^6$,

et aussi les sels plus complexes, à deux acides :

(1') $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)^2X$ et $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)X^4$,

(2') $Co^2(AzH^3)^{2n}(SO^3)X^2(SO^3R)^2$ et $Co^2(AzH^3)^{2n}X^4(SO^3R)^2$,

(3') $Co^2(AzH^3)^{2n}X^2(SO^3R)^4$.

Dans ces formules n varie de 3 à 6; R peut être lui-même un cobaltammonium, ce qui donne des corps encore plus compliqués.

Sels octammoniés. — On dissout dans l'eau ammoniacale le sulfate-carbonate de cobalt-octamine, et on ajoute une solution aqueuse d'acide sulfureux; la liqueur vire du violet au jaune brun, et, si elle est concentrée, elle dépose en quelques heures de gros cristaux bruns. Si la solution est additionnée d'alcool, il se fait un précipité formé d'aiguilles jaune brun. Le sel séché à l'air offre la composition $Co^2(AzH^3)^8(SO^3AzH^4)^6 10H^2O$; il est soluble dans l'eau en donnant une liqueur jaune brun; cette solution est décomposée par les acides ou par les alcalis, surtout à chaud, avec destruction de la cobaltamine. Par le chlorure de baryum, précipité soluble dans un excès de réactif; au bout de quelques minutes, le précipité reparaît spontanément. Si, après addition de chlorure de baryum, on acidule par l'acide chlorhydrique, on voit se précipiter de petites lamelles jaunes. Le sel précipité en liqueur neutre a pour formule $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^6Ba^3.7H^2O$; celui qui se précipite en liqueur acide est $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^6Ba^2(AzH^4)^2.7H^2O$.

Lorsqu'on dissout dans l'ammoniaque parties égales de chlorures de cobalt et d'ammonium, qu'on peroxyde la solution par un courant d'air, puis qu'on ajoute du bisulfite de sodium, on obtient

dans les solutions concentrées des cristaux rouges de composition $Co^2(AzH^3)^4(SO^3)^3.18H^2O$, et si l'on précipite par l'alcool les solutions étendues, on a un précipité cristallin du même sel avec $12H^2O$. Mais,en réalité, ces sels ne sont pas des sels tétrammoniés de Künzel, il faut doubler leur formule ; ce sont des sulfites doubles cobaltico-octamine-cobaltiques, soit pour le sel anhydre $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^6Co^2$. Les sels sont solubles en violet dans l'acide sulfurique concentré froid ou tiède ; additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique concentré, cette solution fournit au bout de quelque temps du chlorure praséocobaltique.

Le premier sel que nous venons d'étudier (sulfite double d'ammonium et de cobaltamine) étant dissous et additionné d'une solution de chlorure lutéo-cobaltique, puis d'ammoniaque, fournit un précipité orangé, pulvérulent du sel $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^6(AzH^3)^{12}CO^2.8H^2O$. Remarquons que ce sulfite double d'octamine et de dodécamine est isomère-dimère avec le sulfite de décamine. Ses solutions chlorhydriques donnent du reste les réactions de chacune des deux bases qui concourent à sa formation.

Les auteurs n'ont pas encore réussi à préparer le sulfite neutre d'octamine. En suivant les indications données par Künzel sur la préparation de son hyposulfite cobaltique octamonié

$$Co^2O^3.8AzH^3.2S^2O^3,$$

les auteurs, faisant recristalliser le mélange salin impur au sein de l'ammoniaque alcoolique, ont obtenu de petites aiguilles jaune brun du sel $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^2(SO^3AzH^4)^2.4H^2O$.

Lorsque du nitrate d'oxycobaltiaque en poudre fine est arrosé par une solution aqueuse d'acide sulfureux, il se transforme en une poudre cristalline jaune, qui, à l'état humide, ne tarde pas à prendre à l'air une couleur brun sale; ce sel est

$$Co^2(AzH^3)^8SO^4.(SO^3)^4Co''^2.24H^2O,$$

(sulfite-sulfate cobaltoso-octamine-cobaltique).

Lorsqu'on traite par l'acide chlorhydrique une solution aqueuse concentrée du sel $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^6Co^2$, et qu'on laisse la réaction se poursuivre à froid, on voit le sel se détruire en grande partie, en même temps qu'il se dépose des cristaux brun foncé de *sulfite chloro-octamine-cobaltique* $Co^2(AzH^3)^8(SO^3)^2Cl^2.4H^2O$.

Sels décammoniés. — En mélangeant une solution ammoniacale de chlorure roséocobaltique avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, puis précipitant par l'alcool, on a un précipité brun clair de *sulfite sodico-roséocobaltique* $Co^2(AzH^3)^{10}(SO^3Na)^6 2H^2O$.

En laissant à l'air une solution de chlorure de cobalt additionnée d'ammoniaque et de sel ammoniac et ajoutant une solution aqueuse d'acide sulfureux, on obtient un précipité pulvérulent jaune brun de *sulfite cobaltico-roséocobaltique* $Co^2(AzH^3)^{10}(SO^3)^6Co^2.8H^2O$; c'est sans doute ce sel que Künzel a décrit comme

$$2Co^2O^3.10AzH^3.6SO^2.9H^2O.$$

Le *sulfite roséocobaltique* s'obtient aisément en partant de son sel double sodique précédemment décrit; il suffit de le dissoudre dans l'eau ammoniacale, puis de précipiter par l'alcool. Ou encore, directement, on dissout dans l'ammoniaque étendue parties égales de chlorure roséocobaltique et de bisulfite d'ammonium, et on précipite par l'alcool. On peut remplacer le bisulfite d'ammonium par celui de sodium; seulement le sel formé retient de la soude, dont il faut se débarrasser par recristallisation. La formule du sel est $Co^2(AzH^3)^{10}(SO^3)^3.8H^2O$.

Le sel a été dissous dans l'acide chlorhydrique très étendu et la solution chauffée doucement jusqu'à éclaircissement complet. Après refroidissement, on a ajouté de l'acide chlorhydrique concentré; il s'est alors déposé une poudre cristalline brune (l'addition d'alcool facilite ce dépôt) formée par un *sulfite chloro-décamine-cobaltique* $Co^2(AzH^3)^{10}(SO^3)^2Cl^2$.

Sels lutéocobaltiques. — On dissout à chaud dans l'ammoniaque le chlorure lutéocobaltique, on fait passer dans la liqueur un courant d'anhydride sulfureux; au bout de 12 heures, on voit se déposer des cristaux jaunes. On obtient le même sel en dissolvant 1 partie de chlorure lutéocobaltique dans 3 parties de sulfite d'ammonium et faisant bouillir la liqueur; par refroidissement, on a un dépôt de petites aiguilles jaunes. On peut remplacer le sulfite d'ammonium par une solution de bisulfite de sodium dans l'ammoniaque étendue; en ce cas, on purifie le sel par redissolution dans l'eau et précipitation par l'acide acétique. Le sel est un *sulfite chloro-lutéocobaltique* $Co^2(AzH^3)^{12}(SO^3)^2Cl^2.6H^2O$. L. B.

Sur des sels cobaltamino-mercuriques; G. VORTMANN et **E. MORGULIS** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2644). — Les solutions des chlorures doubles cobaltamino-mercuriques donnent par la potasse ou la soude des précipités pulvérulents rouges qui, par leur composition, peuvent être regardés comme des sels de cobaltamines dans lesquels plusieurs atomes d'hydrogène des groupes AzH^3 seraient remplacés par un nombre égal de radicaux monoatomiques HgCl ou HgOH. Ces corps sont très altérables,

aussi bien à l'état humide qu'à l'état sec, et les plus stables sont ceux qui dérivent de sels renfermant le plus de groupes AzH^3.

Sels lutéocobaltiques. — Si l'on précipite par la soude une solution du chloromercurate lutéocobaltique $Co^2(AzH^3)^{12}Cl^6.6HgCl^2$ ou de ses éléments à raison de 3 parties de chlorure mercurique pour 1 partie de chlorure lutéocobaltique, on obtient un précipité rouge clair, floconneux d'abord, puis pulvérulent. Sa composition varie suivant la proportion d'alcali employée. Si l'on prend 6 molécules de soude pour 1 de sel lutéo et 6 de $HgCl^2$, on obtient le sel $Co^2Az^{12}H^{28}(HgCl)^6(HgOH)^2Cl^6$, qui, traité lui-même par un excès de soude, fournit le sel $Co^2Az^{12}H^{28}(HgOH)^8Cl^6$; ce dernier sel peut du reste s'obtenir directement par l'emploi d'un excès de soude. Les deux produits sont des poudre rouge clair, très altérables à l'état humide, le second surtout. On peut les conserver quelques jours à l'état sec. Par l'acide chlorhydrique, ils régénèrent le chloromercurate d'où l'on est parti.

En précipitant par la soude en excès un mélange à parties égales de chlorures lutéocobaltique et mercurique, on obtient une belle poudre rouge, plus stable que les précédentes, de composition $Co^2Az^{12}H^{32}(HgOH)^4Cl^6$.

Il y a lieu de remarquer qu'on n'a pu arriver à substituer six groupes mercuriques; la substitution se fait toujours par 4 ou par 8.

Sels purpuréocobaltiques (décammoniés). — En opérant de même avec 1 molécule de chlorure purpuréocobaltique, 6 molécules de chlorure mercurique et 6 molécules de soude, on obtient un précipité floconneux rouge foncé de $Co^2Az^{10}H^{22}(HgCl)^6(HgOH)^2Cl^6$. En présence d'un excès de soude, il se forme le précipité $Co^2Az^{10}H^{22}(HgOH)^8Cl^6$.

Sels roséocobaltiques (décammoniés). — On obtient de même, en partant des sels roséocobaltiques, un précipité rouge violacé $Co^2Az^{10}H^{24}(HgOH)^6Cl^6$, et en présence d'un excès d'alcali, le corps $Co^2Az^{10}H^{24}(HgOH)^6Cl^4(OH)^2$. Ces corps sont peu stables; les acides étendus les dissolvent avec formation de sels doubles.

Sels purpuréocobaltiques (octammoniés). — Si l'on part de 1 molécule de sel cobaltammonié, 6 molécules de chlorure mercurique et 6 molécules de soude, on obtient le sel

$$Co^2Az^8H^{16}(HgCl)^4(HgOH)^4Cl^6.$$

Si la soude est employée en excès, on a $Co^2(AzH^2HgOH)^8Cl^6$. Si l'on prend 1 molécule de sel cobaltammonié pour 2 de chlorure mercurique (poids égaux) et un excès de soude, on a le corps $Co^2(AzH^2HgOH)^8Cl^4(OH)^2$.

Sels roséocobaltiques octammoniés. — En opérant absolument dans les mêmes circonstances que dans le paragraphe précédent, on obtient respectivement les trois corps:

$$Co^2Az^8H^{16}(HgCl)^6(HgOH)^2Cl^6,$$
$$Co^2(AzH^2HgOH)^8Cl^6,$$
$$Co^2(AzH^2HgOH)^8Cl^4(OH)^2.$$

Les deux derniers sont respectivement isomères avec ceux de la série décamine-purpuréocobaltique. Précipités rouge violet très altérables. Il est nécessaire de refroidir pendant la préparation.

L. B.

Sur les sels cobaltiques octammoniés; G. VORTMANN et **O. BLASBERG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2648). — Les sels cobaltiques octammoniés forment deux séries principales correspondant aux deux séries principales des sels décammoniés, et en diffèrent par la substitution à 2 molécules d'ammoniaque de 2 molécules d'eau de constitution. Il convient de leur donner le même nom qu'aux sels décammoniés correspondants, comme l'indique ce tableau :

	Décammoniés.	Octammoniés.
Sels roséocobaltiques.........	$Co^2(AzH^3)^{10}X^6.2H^2O$	$Co^2(AzH^3)^8(H^2O)^2X^6.2H^2O$
Sels purpuréocobaltiques......	$Co^2(AzH^3)^{10}X^6$	$Co^2(AzH^3)^8(H^2O)^2X^6$

Ces deux séries de sels se transforment aisément l'une dans l'autre. Il existe une troisième série moins connue, celle des sels praséocobaltiques, isomères avec les sels octamines purpuréocobaltiques, et aisément transformables en ceux-ci et réciproquement. Enfin, il y a des sels dérivant de bases non plus hexacides, mais tétracides, formant deux séries isomères, d'une part, les sels fuscocobaltiques et, d'autre part, un sulfate décrit simultanément par MM. Jörgensen et Vortmann, dont il sera question plus loin.

Dans ce travail, les auteurs décriront de nouveaux sels octammoniés, et montreront que, dans cette série, ils ont non plus deux, mais quatre radicaux monoatomiques sur six, plus directement unis au noyau de la molécule.

Pour préparer les sels octammoniés saturés (en X^6), il n'est pas nécessaire de préparer d'abord des sels décammoniés : il suffit de prendre un sel cobalteux en solution concentrée et de verser celle-ci dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium,

additionnée d'ammoniaque concentrée. On obtient une liqueur de belle couleur pourpre, qu'on peroxyde en y faisant passer un courant d'air à froid pendant plusieurs heures. On concentre alors fortement au bain-marie et on laisse cristalliser. Dans cette préparation, il se fait d'abord des sels décammoniés, qui se transforment ensuite en sels octammoniés ; souvent les premiers se déposent en partie si les solutions sont très concentrées, particulièrement le *nitrate-carbonate roséocobaltique*, aisément cristallisable $Co^2(AzH^3)^{10}(AzO^3)^2(CO^3)^2.2H^2O$. Le *sulfate-carbonate roséocobaltique* $Co^2(AzH^3)^{10}(SO^4)^2CO^3.4H^2O$ est plus soluble et ne se dépose qu'après addition d'alcool. Le carbonate chlororoséocobaltique n'a pu être préparé dans les mêmes conditions.

On observe des faits analogues dans la série octammoniée : le *nitrate-carbonate* $Co^2(AzH^3)^8(AzO^3)^2.(CO^3)^2H^2O$ se dépose très facilement en petits cristaux rouge cerise. Quant aux *sulfates-carbonates*, il en existe deux. Si le carbonate d'ammonium a été employé en quantité insuffisante, la liqueur se prend après refroidissement en une masse cristalline de fines et longues aiguilles du sel $Co^2(AzH^3)^8(SO^4)^2CO^3.4H^2O$. Si, au contraire, le carbonate d'ammonium est en excès, on recueille de longs prismes rouge foncé du sel $Co^2(AzH^3)^8SO^4(CO^3)^2.3H^2O$; ce sel a déjà été décrit (*D. ch. G.*, t. **10**, p. 1458; *Bull.*, t. **30**, p. 245).

Les chlorures-carbonates sont moins aisément cristallisables que les sels précédents, étant très solubles; en partant de solutions très concentrées, on obtient en croûtes cristallines le sel $Co^2(AzH^3)^8Cl^4CO^3.2H^2O$. D'autre part, en chauffant le nitrate-carbonate plus haut décrit, avec une solution concentrée de sel ammoniac et précipitant par l'alcool, on voit se déposer le sel $Co^2(AzH^3)^8Cl^2(CO^3)^2.H^2O$.

Lorsqu'on traite les nitrates-carbonates dont on vient de parler par les acides forts, ceux-ci déplacent l'acide carbonique et donnent des sels nitratés. Ainsi on obtient un nitrate-sulfate octamine-cobaltique en traitant le nitrate-carbonate par une quantité équivalente d'acide sulfurique dilué, faisant bouillir et précipitant par l'alcool; ce sel a pour formule $Co^2(AzH^3)^8(AzO^3)^2(SO^4)^2.2H^2O$.

Si, au lieu de faire bouillir dans la préparation précédente, on opère à froid, on obtient, en précipitant par l'alcool, le même sel, mais à un degré différent d'hydratation, soit $4H^2O$.

En traitant une solution de nitrate-carbonate par l'acide nitrique concentré, on voit se précipiter le *nitrate* (*nitrato-*) *octamine-cobaltique*, déjà décrit (*Bull.*, t. **30**, p. 214), ayant pour formule $Co^2(AzH^3)^8(AzO^3)^6.2H^2O$.

De même, par l'acide chlorhydrique concentré, agissant à froid sur une solution froide de nitrate-carbonate, on obtient un précipité de *chlorure nitrato-octamine cobaltique*

$$Co^2(AzH^3)^8(AzO^3)^2Cl^4.4H^2O.$$

Si l'on précipite une solution de nitrate par l'iodure de potassium, on obtient *l'iodure nitrato-octamine cobaltique*

$$Co^2(AzH^3)^8(AzO^3)^2I^4.2H^2O.$$

Lorsqu'on traite le sulfate octamine-cobaltique par le bromure ou l'iodure de potassium, on obtient des *sulfates bromo- et iodo-octamine-cobaltiques* $Co^2(AzH^3)^8(Br^2)(SO^4)^2$ et $Co^2(AzH^3)^8I^2(SO^4)^2$.

Enfin, en précipitant par l'iodure de potassium une solution de chlorure octamine-purpuréocobaltique, on a un précipité de petites lamelles cristallines brunes du sel $Co^2(AzH^3)^8(H^2O)^2I^2Cl^4$.

L'un des auteurs, M. Vortmann, a décrit antérieurement (*Mon. f. Ch.*, t. 6, p. 412) un sel auquel il a attribué la formule $Co^2(AzH^3)^8(OH)^2(SO^4)^2.3H^2O$, sel insoluble dans l'eau ou l'acide sulfurique étendu, soluble dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration brune. Cette solution, étant chauffée, donne le sulfate normal octammonié violet. M. Jörgensen a obtenu le même sel, mais n'a trouvé que $2H^2O$. Ayant repris l'étude de ce sel, les auteurs ont trouvé qu'il perd 2 molécules à 100°, et la troisième vers 140° seulement. Le sel se présente soit en petites lamelles hexagonales, soit en très petits prismes d'un brun tirant sur le violet; il se dissout dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré en donnant une liqueur brun verdâtre, laquelle, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, fournit un précipité vert de chlorure, et, par le chlorure mercurique, est totalement précipitée à l'état de chloromercurate brun olive. Parfois le sulfate insoluble offre une nuance rouge vif, et se dissout en clair dans SO^4H^2 concentré; mais les autres caractères restent les mêmes.

Le *chlorure* obtenu en précipitant, par HCl concentré, la solution sulfurique est une poudre verte de composition

$$Co^2(AzH^3)^8(OH)^2Cl^4.2H^2O.$$

Le *chloromercurate* est $Co^2(AzH^3)^8(OH)^2Cl^4.2HgCl^2$ et le *chloroplatinate* $Co^2(AzH^3)^8(OH)^2Cl^4.PtCl^4.H^2O$.

Il existe donc une nouvelle série de sels octammoniés, caractérisés par le radical tétratomique $Co^2(AzH^3)^8(OH)^2$, renfermant deux hydroxyles non remplaçables par les radicaux acides; ces sels sont isomères avec les sels fuscocobaltiques. L. B.

Sur les azotites; A. FOCK (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 177). — Ce mémoire renferme surtout des détails cristallographiques qui complètent ou rectifient ce que nous savons sur certains azotites, à la suite des travaux de Hampe (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **125**, p. 336), de Lang (*Pogg. An.*, t. **118**, p. 284), de Topsöe et de Rammelsberg (*Handb. d. kryst. Chem.*, t. **1**, p. 176).

Azotite de sodium $NaAzO^2$. — Par l'évaporation lente à froid d'une solution du sel du commerce, s'obtient en cristaux anhydres mal formés, mais mesurables. Prisme orthorhombique :

$$a : b : c = 0,6399 : 1 : 0,9670.$$

Faces : $g^1\, a^1\, p\, m\, a^{1/2}$; ordinairement g^1 prédomine, la présence d'azotite de mercure amène l'allongement suivant la zone $p\,h^1$. Clivage a^1 parfait.

Azotite d'argent $AgAzO^2$. — Ce sel, obtenu par précipitation, a été redissous dans l'eau chaude, et s'est déposé par refroidissement en cristaux anhydres, formés de longues aiguilles brillantes, jaunâtres, dérivant d'un prisme orthorhombique : $a : b : c = 0,5704 : 1 : 0,8283$. Faces : $m\, e^1$, rarement $p\, b^{1/2}$.

Azotite d'argent ammoniacal $AgAzO^2.AzH^3$. — On dissout le sel précédent dans l'ammoniaque, et l'on obtient, par évaporation spontanée, de gros cristaux jaunâtres, qui s'effleurissent à froid en perdant de l'ammoniaque. Prismes quadratiques : $a : c = 1 : 0.6086$, avec hémiédrie à faces inclinées (ces cristaux ressemblent à ceux du sulfate de magnésium). Faces : m, $1/2\, b^{1/2}$; rarement p et h^1. Clivage p parfait.

Azotite de baryum $Ba(AzO^2)^2$. — Préparé par calcination ménagée de nitrate de baryum; la solution du sel pur a été abandonnée à l'évaporation lente à froid. Cristaux anhydres, atteignant 1 centimètre; ce sont des doubles pyramides hexagonales $a : c = 1 : 2.5056$. Faces : $b^1\, m\, b^2$.

Azotite double de potassium et de baryum $2KAzO^2.Ba(AzO^2)^2$. — On évapore lentement à froid une solution renfermant les deux sels simples dans le rapport indiqué par la formule. Beaux cristaux incolores anhydres, d'aspect hexagonal : ce sont des prismes orthorhombiques : $a : b = 0.5832 : 1$. Faces : $m\, g^1\, p$. Clivage m parfait, p.

L'auteur n'a pas réussi à obtenir le sel hydraté, en aiguilles, signalé par Lang.

Azotite double de potassium et d'argent $KAzO^2.AgAzO^2$. — On précipite une solution d'azotate d'argent par l'azotite de potassium; un excès de ce dernier sel redissout le précipité d'azotite

d'argent, en donnant une solution jaunâtre. Par évaporation à froid, on obtient d'abord des cristaux de nitre, puis des cristaux de nitrite double, les uns en tables, les autres en prismes allongés. Les uns et les autres dérivent d'un prisme orthorhombique $a : b : c = 0.5275 : 1 : 1,9883$. Faces : g^1 prédominante, $e^1\, p\, b^{1/2}$, $b^{3/2}$. Aplatissement suivant g^1, ou allongement suivant pg^1. Clivage p.

Azotites doubles de potassium et de cadmium. — Par l'évaporation d'une solution renfermant parties égales des deux sels, on obtient, comme l'a fait voir Hampe, des cubes un peu jaunâtres du sel $KAzO^2.Cd(AzO^2)^2$; on peut faire recristalliser ce sel dans l'eau.

L'évaporation se prolongeant, on voit se déposer de longs prismes un peu jaunâtres du sel $2KAzO^2.Cd(AzO^2)^2$, décrit par Topsöe. Si le nitrite de potassium est en excès, le même sel se dépose sous la même forme cristalline, mais avec un faciès différent, ce sont alors des tables rectangulaires. L'auteur n'a jamais vu se former le sel $4KAzO^2.Cd(AzO^2)^2$ signalé par Lang.

Le sel $2KAzO^2.Cd(AzO^2)^2$ cristallise en prismes orthorhombiques $a : b : c = 0.5369 : 1 : 1.9237$, avec les faces $g^1\, me^1\, b^1\, a^1\, c^2\, g^3\, p$, tantôt allongé suivant mm, tantôt tabulaire suivant g^1. Clivage m.

Azotite potassico-mercurique $2KAzO^2.Hg(AzO^2)^2$. — On mélange deux solutions de nitrite de potassium et de nitrate mercurique; si le premier sel est en excès, la liqueur reste claire, mais se colore en jaunâtre. Par évaporation, on obtient de gros cristaux un peu jaunâtres du sel double décrit par Topsöe. Primes orthorhombiques $a : b : c = 0.8695 : 1 : 07650$; faces: $g^1\, h^1\, g^3\, a^1\, b^{1/2}\, e^1\, e^3$.

Azotite potassico-cuivrique $3KAzO^2.Cu(AzO^2)^2$. — A une solution de sulfate de cuivre, on ajoute un excès d'azotite de potassium, la liqueur se colore en vert foncé; si l'on chauffe légèrement, il se dégage quelques bulles de gaz, et il se fait un dépôt pulvérulent d'un sel de cuivre basique. Puis, si l'on continue l'évaporation à froid, il se produit des cristaux rayonnés très brillants, stables à froid dans le vide sec, altérables à 100°. Ce sont des aiguilles, d'un vert très foncé, aplaties transversalement, longues de 2 à 3 centimètres, ordinairement groupées en faisceaux. Leur forme est le prisme orthorhombique

$$a : b : c = 0,4992 : 1 : 0,8704;$$

faces : $e^1\, e^4\, g^1\, pb^{1/2}\, m$.

L. B.

Sur un phosphate borique; G. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2919). — Lorsqu'on évapore à sec une solution renfer-

mant des acides phosphorique et borique, puis qu'on calcine au rouge le résidu, enfin qu'on lave à l'eau chaude, on obtient un résidu pulvérulent blanc, insipide, infusible; l'analyse a fait voir que ce corps est un *phosphate borique* normal $BoPO^4$ ou $Bo^2O^3.P^2O^5$. Ce corps est sans action sur le tournesol, insoluble dans l'eau, indécomposable par l'eau même à l'ébullition, non plus que par les lessives alcalines, mais attaquable aisément par les alcalis ou les carbonates alcalins en fusion. L'auteur n'a pu réussir à préparer des borophosphates. L. B.

Synthèses minéralogiques; W. BRUHNS (*N. J. f. Min.*, 1889, t. **2**, p. 62). — L'auteur a réussi à faire cristalliser un certain nombre d'oxydes métalliques en chauffant les oxydes hydratés précipités, avec de l'eau renfermant très peu d'acide fluorhydrique ou de fluorure d'ammonium, à 250-300°, pendant plusieurs jours dans un tube d'acier doublé de platine et fermant hermétiquement. Il est à remarquer que l'absence de matières fluorées empêche la cristallisation de se produire, et cependant on retrouve ces matières intactes à la fin de l'expérience.

Oxyde ferrique. — Par l'hydrate ferrique et l'eau renfermant une trace de fluorure d'ammonium, à 250° pendant dix heures, on obtient de très petites lamelles hexagonales d'*oligiste* (0mm,03 à 0mm,08).

Alumine. — On obtient de même, en dix heures, des cristaux blanc bleuâtre de *corindon;* seulement, il est nécessaire d'atteindre 300°. Ils ont jusqu'à 0mm,01; ce sont des prismes hexagonaux raccourcis avec pointement pyramidal, aigus comme les cristaux naturels, et non de minces lamelles.

Silice. — Il suffit de chauffer pendant dix heures à 300° de la silice amorphe ou du verre (sodique) pulvérisé avec de l'eau chargée d'un peu de fluorure d'ammonium, pour obtenir de jolis petits cristaux de *quartz*, en prismes longs de 0mm,5 à 0mm,8, terminés par un rhomboèdre, ou par les deux rhomboèdres direct et nverse.

Dans un essai où du feldspath microcline avait été chauffé à 300° pendant cinquante-trois heures avec de l'eau et un peu d'acide fluorhydrique, il s'est fait des incrustations de *tridymite* en lamelles hexagonales de 0mm,05 à 0mm,1. En outre, il s'était déposé sur les parois non mouillées du tube des croûtes de fluosilicate de potassium.

Il y a lieu de remarquer que les essais faits en vue d'amener à une cristallisation par cette voie, l'oxyde chromique, les anhydrides titanique et stannique ont absolument échoué.

D'autres essais, faits en vue de préparer des silicates d'aluminium en partant d'un mélange de silice et d'alumine, n'ont fourni qu'un mélange de quartz et de corindon.

Signalons encore l'expérience suivante : on a chauffé vingt-quatre heures à 270-300°, avec une solution très étendue d'acide fluorhydrique, de l'acide titanique, du fer réduit et un peu d'oxyde ferrique. Il s'est fait des lamelles hexagonales noires, douées d'un vif éclat métallique, atteignant $0^{mm},7$, qui possédaient toutes les propriétés du *fer titané* ou *ilménite*. L. B.

Sur les cobaltites de baryum et sur l'existence d'un bioxyde de cobalt à fonction acide; G. ROUSSEAU (*C. R.*, t. **109**, p. 64). — En chauffant du sesquioxyde de cobalt avec de la baryte et du chlorure de baryum fondus, on a pu isoler des cristaux présentant la composition $2CoO^2,BaO$ et CoO^2,BaO. Il existe donc un acide faible CoO^2, analogue à MnO^2.

P. A.

Formation, aux températures élevées, de platinates alcalins et alcalino-terreux cristallisés; G. ROUSSEAU (*C. R.*, t. **109**, p. 144). — En chauffant quelques heures au creuset de platine découvert un mélange de baryte et de chlorure de baryum, ou mieux en projetant dans la masse alcaline du chlorure de platine, on a obtenu les composés $PtO^2.BaO$; $2PtO^2,3BaO$.

La soude donne également des combinaisons cristallisées.

P. A.

Les acides halogène-mercuriques; G. NEUMANN (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 236-242). — On obtient à l'état cristallisé les acides halogène-mercuriques, en saturant les acides halogénés avec les sels mercuriques correspondants, et en abandonnant les dissolutions ainsi obtenues dans un dessiccateur, sur de la chaux et de l'acide sulfurique, et à basse température. En opérant à une température comprise entre 0° et — 4° on obtient des composés de la formule $HgX^2.HX(X = Cl,Br,I)$. En opérant à — 12°, on obtient des cristaux renfermant $HgX^2,2HX(X = Cl,Br)$.

Ces combinaisons sont décomposées par la chaleur et par l'humidité : le contact de la main suffit pour les altérer. Elles paraissent renfermer de l'eau de cristallisation.

L'acide chloromercurique $HgCl^2.HCl$ forme de longues aiguilles transparentes.

L'acide bromomercurique $HgBr^2.HBr$ est semblable au précédent.

L'acide iodomercurique $HgI^2.HI$, cristallise en lamelles jaunes, assez instables.

AD. F.

Sur les oxysulfures mercuriques; T. POLECK (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2859). — L'auteur complète en quelques points la note qu'il a publiée en commun avec M. Gœrcki (*Ibid.*, t. **21**, p. 2412; *Bull.*, 3e s., t. **1er**, p. 44). Si l'on traite les chlorosulfures mercuriques par de la potasse, on obtient des oxysulfures correspondants par échange de Cl^2 contre O. Ces corps sont-ils des composés définis ou de simples mélanges? Traités à 140° par l'iodure de potassium en solution, ils ont laissé un résidu de sulfure mercurique noir. L'auteur n'a pu élucider la question.

L. B.

Recherches sur les modifications du sulfure de cadmium obtenues par voie humide; N. de KLOBUKOW [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 412-425]. — On sait que la préparation du sulfure de cadmium par voie humide fournit un produit dont la couleur varie avec les conditions expérimentales du jaune clair au rouge brun. Follenius, puis Buchner, ont étudié ces différences de propriétés; le second de ces auteurs admet qu'il existe deux modifications du sulfure de cadmium, la modification α d'un jaune citron, la modification β d'un rouge minium; cette dernière serait, d'après le même auteur, polymère de la précédente.

Il résulte des recherches de l'auteur que les deux modifications du sulfure de cadmium ne présentent aucune différence dans leurs propriétés chimiques. Au point de vue physique, au contraire, elles diffèrent notablement l'une de l'autre.

La modification α présente une densité moyenne de 3,906; elle est formée de lamelles microcristallines, d'apparence hexagonale. La modification β a une densité de 4,513; elle est constituée par des cristaux assez nets, ayant tantôt l'aspect hexagonal, tantôt l'aspect clinorhombique.

La modification α peut être transformée en modification β par la plupart des actions mécaniques, trituration, pression, etc. La transformation inverse par le repos n'a jamais été observée. L'étincelle d'induction peut, dans certaines conditions, transformer la modification α en modification β.

L'électrolyse réduit assez facilement la modification β, avec dé-

gagement d'hydrogène sulfuré; il en est de même de l'hydrogène naissant développé soit par l'amalgame de sodium, soit par le zinc et l'acide sulfurique.

Les mêmes agents réduisent, au contraire, plus difficilement la modification α, et toujours en la convertissant partiellement en modification β.

L'eau oxygénée oxyde les deux modifications.

L'hydroxylamine convertit partiellement la modification α en modification β. AD. F.

Sur l'acide oxalomolybdique; E. PECHARD (*C. R.*, t. **108**, p. 1052). — L'acide molybdique, comme l'a indiqué Berzelius, se dissout à l'ébullition dans l'acide oxalique, en donnant un liquide sirupeux qui cristallise par l'évaporation. La composition de ces cristaux n'a pas été déterminée par le savant suédois.

Les cristaux d'acide oxalomolybdique, formés par évaporation dans l'air sec du liquide sirupeux dissous dans l'acide azotique faible, sont clinorhombiques, montrant les faces p, h^3 dominantes de $b^{1/2}$. Les dimensions de la forme primitive sont :

$$a : b : c = 0,9472 : 1 : 1,0729,$$
$$ph' = 93^\circ 52'.$$

Leur composition répond à la formule $C^2H^2O^4,MoO^3,H^2O$. Cet acide se dissout dans l'eau froide, en donnant un liquide incolore, fortement acide.

Le *sel d'argent* $C^2Ag^2O^4,MoO^3$ est insoluble dans l'eau, même à chaud; il se dissout facilement dans l'ammoniaque.

Le *sel de baryum* est un précipité blanc cristallin.

Le *sel de sodium*, en cristaux incolores, renferme cinq molécules d'eau de cristallisation.

L'acide oxalomolybdique bleuit à la lumière et peut servir comme substance impressionnable en photographie. Cette coloration bleue disparaît par l'eau. Mais si on a chauffé fortement les caractères tracés avec l'acide sur une feuille de papier, on les voit virer au noir, et les caractères ainsi obtenus ne sont pas détruits par l'eau. P. A.

Sur le chlorure platinique; L. PIGEON (*C. R.*, t. **108**, p. 1009). — Le chlorure $PtCl^4$ peut être obtenu en profitant de la solubilité dans le chlorure d'arsenic de la combinaison du chlorure de platine et du chlorure de sélénium. A cet effet, on mélange 1 gramme de mousse de platine, très divisée, avec un

peu moins de son poids de sélénium. Le mélange est placé dans un tube de verre épais, qu'on emplit de chlorure d'arsenic jusqu'au tiers. On fait arriver au fond du tube un courant rapide de chlore sec et on chauffe progressivement jusqu'à l'ébullition du liquide. Le sélénium se dissout le premier, puis le platine. Au bout d'une demi-heure, on laisse refroidir le tube, en y maintenant le courant de chlore, on le scelle et on le chauffe pendant plusieurs heures à 250°.

Le tube, après refroidissement, contient, au fond d'un liquide jaune clair, une matière cristalline jaune orangé, mélangée de quelques cristaux incolores si le sélénium est en excès. On décante, on chasse les dernières traces de chlorure d'arsenic à 100° dans le vide. Le corps orangé obtenu est une combinaison cristallisée de chlorure platinique et de chlorure sélénique, soluble à chaud dans le chlorure d'arsenic. La matière sèche, chauffée dans un courant de chlore à 360° pendant plusieurs heures, se dissocie; le chlorure sélénique se sublime, et on obtient le chlorure platinique $PtCl^4$.

Ce chlorure platinique est une poudre brune, attirant rapidement l'humidité de l'air, soluble dans l'eau sans résidu. P. A.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la séparation d'anhydride carbonique au moyen de l'alcool sodé; J. MAI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2133). — De même qu'on prépare bien des corps organiques RH, hydrocarbures par exemple, par la réaction

(1) $$RCO^2Na + NaOH = RH + CO^3Na^2,$$

l'auteur s'est efforcé d'obtenir des corps plus compliqués RR' résultant de la combinaison de deux radicaux, par l'action d'un alcool sodé sur un sel d'acide organique

(2) $$RCO^2Na + NaOR' = RR' + CO^3Na^2.$$

Pour les termes supérieurs des acides saturés de la série grasse, la réaction (1) ne réussit pas; il se fait surtout des produits oxygénés, sans doute des acétones. Si à la chaux sodée on ajoute un alcool sodé, la réaction (1) est facilitée, mais la réaction (2) ne se produit pas. Ainsi, le palmitate de baryum ou l'acide palmitique,

chauffé avec de la chaux sodée dans le vide, n'a fourni aucune trace du carbure $C^{15}H^{32}$. Au contraire les essais suivants faits avec des alcools sodés ont conduit à une élimination de CO^2 sans union des radicaux alcoyliques.

Du stéarate de baryum a été distillé dans le vide avec un léger excès de méthylate de sodium. On chauffe graduellement jusqu'à ce que la masse se ramollisse et brunisse légèrement. On recueille dans le récipient une paraffine en même temps que le vide entraîne un peu d'alcool méthylique. En soumettant le carbure à la distillation fractionnée, on recueille très peu de produits de tête et de queue et une portion principale qui, dissoute dans l'éther et précipitée par l'alcool, s'est montrée identique avec l'heptadécane $C^{17}H^{36}$ décrit par Krafft (*Bull.*, t. 39, p. 396); il fond à 22°, bout à 170° sous la pression de 15 millimètres; densité 0,7767 à 22°,5.

On obtient de même avec le palmitate ou le myristate de baryum les carbures $C^{15}H^{32}$ et $C^{13}H^{28}$, bouillant respectivement à 144° et 114° sous la pression de 15 millimètres.

Si l'on part du sel de baryum fourni par le mélange d'acides constituant les bougies stéariques, on obtient de même un mélange à parties égales des carbures $C^{15}H^{32}$ et $C^{17}H^{36}$.

Au contraire, dans la série aromatique, les essais ont donné des résultats analogues; du benzoate de baryum, chauffé dans le vide avec des alcools ou phénol sodés, n'a fourni que de la benzine et des alcools ou du phénol.

Il y a lieu de remarquer la réaction appliquée aux acides de la série acrylique : on sait que ceux-ci se dédoublent par les alcalis en hydrogène et en un mélange de deux acides gras saturés. Avec les alcools sodés, les acides $C^nH^{2n-2}O^2$ fournissent la réaction (2), c'est-à-dire qu'ils donnent un carbure éthylénique.

Ainsi, l'érucate de baryum distillé dans le vide avec le méthylate de sodium donne le carbure $C^{21}H^{42}$, bouillant à 201-202° sous la pression de 11^{mm}; densité 0,8015 à 20°.

L'oléate ou l'élaïdate de baryum donne $C^{17}H^{34}$ bouillant à 160° sous la pression de $9^{mm}5$; densité 0,8042 à 0°.

Avec les acides bibasiques la réaction (2) se produit, mais seulement vis-à-vis d'un groupe CO^2H; il se fait un acide monobasique [il suffit de faire $R = R''CO^2H$ dans l'équation (2)].

On chauffe pendant deux à trois heures vers 300° du sébate de baryum avec une quantité équivalente de méthylate de sodium; la masse est reprise par l'eau, acidulée par l'acide chlorhydrique, et la liqueur est distillée. A la surface de l'eau recueillie dans le récipient nagent des gouttes huileuses, qui, reprises par l'éther, se sont

montrées comme étant de l'acide nonylique, reconnaissable à son odeur et à son point d'ébullition.

De même, par le succinate de baryum et le méthylate de sodium on obtient de l'acide propionique. L. B.

Sur la transformation de l'acrylate d'éthyle en β-alanine. V. WENDER (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 437). — L'auteur a réalisé la transformation de l'éther acrylique en β-alanine en chauffant à 110-115° pendant dix heures 55 centimètres cubes d'ammoniaque alcoolique avec 15 grammes d'acrylate d'éthyle. On évapore l'alcool, on reprend par l'eau et on fait bouillir le liquide avec de la baryte jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque, on élimine la baryte par l'acide sulfurique; par évaporation on obtient des cristaux tabulaires fusibles à 178°, qui sont constitués par la β-alanine. Comme on peut obtenir l'acrylate d'éthyle au moyen de l'α-alanine, en éliminant l'azote par l'introduction de trois groupes méthyle et décomposition ultérieure de la bétaïne produite, il en résulte qu'on peut transformer une alanine dans l'autre. G. DE B.

Sur les tétrabromures du biallyle; G. CIAMICIAN et F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2497). — Les auteurs ont observé que l'action du brome sur le biallyle ne donne pas seulement un tétrabromure, mais bien deux composés de la formule $C^6H^{10}Br^4$. L'un de ces bromures, identique avec le corps décrit en 1873 par Wagner et Tollens, cristallise dans le système triclinique; il fond à 63° et est volatil dans le vide sans décomposition.

L'autre tétrabromure de biallyle est liquide et incristallisable; il bout à 135-140° sous 8^{mm} de pression.

L'isomérie de ces deux composés serait une isomérie géométrique analogue à celle que présentent les tétrabromures de pyrrolylène d'une part, les tétrabromures de pipérylène d'autre part.

AD. F.

Sur la réduction du biacétyle (note préliminaire); **H. de PECHMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2214). — La réduction du biacétyle par la poudre de zinc et l'acide acétique à froid fournit la pinacone de ce corps ; si l'on emploie le zinc et l'acide sulfurique à l'ébullition, on obtient presque exclusivement le *diméthylcétol* CH^3-CHOH-CO-CH^3, liquide incolore, bouillant à 141-142°. Ce corps est soluble dans l'eau ; il réduit à froid la liqueur

de Fehling. Chauffé avec un excès de phénylhydrazine, il donne l'osazone du biacétyle.

L'auteur désigné sous le nom générique de *cétols* les composés qui jouissent à la fois des deux fonctions alcoolique et acétonique. Suivant les positions relatives des groupements fonctionnels, on aura les 1.2 cétols, 1.3 cétols, etc. Ces derniers seront eux-mêmes cétols primaires, secondaires ou tertiaires, suivant que leur groupement alcoolique sera primaire, secondaire ou tertiaire. AD. F.

Les homologues du biacétyle; R. OTTE et H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2115-2127). — Les homologues du biacétyle peuvent être préparés au moyen des nitroso-acétones, obtenues elles-mêmes au moyen des homologues de l'éther acétylacétique. Les nitroso-acétones sont converties en diacétones par ébullition avec de l'acide sulfurique à 15 0/0, suivant le mécanisme indiqué dans un mémoire antérieur (*Bull.*, t. **49**, p. 489).

Les homologues du biacétyle sont des huiles jaunes, incristallisables, bouillant sans décomposition; leur odeur est pénétrante et rappelle celle des quinones; leur solubilité diminue à mesure qu'augmente leur poids moléculaire. Ces acétones donnent avec les alcalis dilués des solutions incolores qui brunissent à chaud; les alcalis alcooliques, le cyanure de potassium, les dédoublent dans des conditions mal déterminées en acide et aldéhyde; l'ammoniaque les convertit en glyoxalines; avec l'acide diazobenzinesulfonique, la solution sulfureuse de fuchsine, elles se comportent comme les aldéhydes et les acétones; enfin, elles forment avec la phénylhydrazine et avec l'hydroxylamine des combinaisons caractéristiques.

Méthyléthyldicétone (α-β-dicétopentane, acétylpropionyle) CH^3-CO-CO-C^2H^5. — Ce composé a déjà été décrit dans un mémoire antérieur (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 1412). Il s'unit directement avec la phénylhydrazine, pour donner une α-*phénylhydrazone* CH^3-C(Az^2H.C^6H^5)-CO-C^2H^5 fusible à 102-103°. Celle-ci, en réagissant sur l'hydroxylamine, donne l'α-β-hydrazoxime CH^3-C(Az^2H.C^6H^5)-C(AzOH)-C^2H^5. Cette hydrazoxime peut aussi être préparée par l'action de la phénylhydrazine sur la *méthylnitrosopropylcétone* CH^3-CO-C(AzOH)-C^2H^5; elle se présente en cristaux fusibles à 131°,5. L'ébullition avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique concentré la dédouble avec régénération d'α-hydrazone.

La β-*phénylhydrazone* CH^3-CO-C(Az^2H.C^6H^5)-C^2H^5 a été ob-

tenue par Japp et Klingemann dans l'action du chlorure de diazobenzine sur l'éther éthylacétylacétique (*Bull.*, t. **49**, p. 999). Elle fond à 116-117°.

La β-*α-hydrazoxime* CH^3-C(AzOH)-C($Az^2H.C^6H^5$)-C^2H^5 s'obtient par l'action de la phénylhydrazine sur la *nitroso-éthyl-éthyl-cétone* CH^3-C(AzOH)-CO-C^2H^5 décrite par Claisen et Manasse [*Bull.* (3), t. **2**, p. 263].

Méthylpropyldicétone (acétylbutyryle) CH^3-CO-CO-CH^2-CH^2-CH^3. — La méthyl-nitrosobutyl-cétone CH^3-CO-C(AzOH)-C^3H^7, qui sert à préparer ce composé, s'obtient elle-même en traitant le propylacétylacétate d'éthyle par 2 à 3 molécules de soude en solution à 3 0/0; au bout de vingt-quatre heures la dissolution est complète, et l'éther est saponifié; on n'a plus qu'à traiter par l'acide nitreux, à basse température.

La méthylpropyldicétone est une huile jaune, bouillant à 128°; son odeur est pénétrante et rappelle celle des quinones, sa densité à 19° est 0,9343.

L'*α-hydrazone* CH^3-C($Az^2H.C^6H^5$)-CO-C^3H^7 se produit par l'action de la phénylhydrazine sur la diacétone, ou par le dédoublement de l'α-β-hydrazoxime au moyen de l'acide chlorhydrique bouillant; elle fond à 113-114°.

La β-*hydrazone* CH^3-CO-C($Az^2H.C^6H^5$)-C^3H^7 se prépare par la méthode de Japp et Klingemann au moyen du chlorure de diazobenzine et de l'éther propylacétylacétique. Elle cristallise dans un mélange de benzine et d'éther de pétrole en aiguilles incolores, fusibles à 108-109°.

L'*α-β-hydrazoxime* CH^3-C($Az^2H.C^6H^5$)-C(AzOH)C^3H^7 s'obtient par l'action de l'acétate de phénylhydrazine sur la méthyl-nitrosobutyl-cétone. Elle fond à 130°,5.

L'*osazone* CH^3-C($Az^2H.C^6H^5$)-C($Az^2H.C^6H^5$)-C^3H^7 s'obtient en faisant digérer au bain-marie, avec un excès d'acétate de phénylhydrazine, soit la diacétone, soit ses hydrazones, soit même l'α-β-hydrazoxime. Elle cristallise dans la benzine en aiguilles jaunes, fusibles à 136°,5.

La *dioxime* CH^3-C(AzOH)-C(AzOH)-C^3H^7 s'obtient en faisant bouillir la diacétone avec une solution alcoolique légèrement chlorhydrique de chlorhydrate d'hydroxylamine : elle fond à 168° et est identique avec la méthylpropylglyoxime de Schramm (*Bull.*, t. **41**, p. 518).

Méthyl-isopropyl-dicétone CH^3-CO-CO-CH$(CH^3)^2$. — La méthyl-nitroso-isobutyl-cétone, qui sert de matière première pour

l'obtention de cette diacétone, a été décrite par Westenberger (*Bull.*, t. **42**, p. 444), sous le nom d'isonitroso-isopropyl-acétone.

La diacétone est une huile jaune, à odeur piquante, bouillant à 115-116°. Elle est peu soluble dans l'eau.

Méthylisobutyldicétone CH^3-CO-CO-CH^2-CH(CH^3)^2. — On la prépare au moyen de la méthylnitroso-amylacétone décrite par Treadwell et Westenberger sous le nom de nitroso-isobutyl-acétone (*Bull.*, t. **39**, p. 525). C'est une huile jaune, bouillant à 138°. Sa densité à 22° est 0,9082.

L'*α-hydrazone* forme des aiguilles incolores, fusibles à 98°; l'*α-β-hydrazoxime* cristallise en aiguilles fusibles à 150-151°; l'*osazone* se présente en aiguilles blanches, fusibles à 116°,5; la *dioxime* forme des lamelles blanches et brillantes, et fond à 170-172°.

Méthyl-amyl-dicétone CH^3-CO-CO-CH^2-CH^2-CH(CH^3)^2. — Elle bout à 163°; sa densité à 19° est 0,8814.

L'*α-hydrazone* fond à 99-100°; l'*α-β-hydrazoxime* à 131°,5, l'*osazone* à 114°, la *dioxime* à 172-173°.

Méthylallyldicétone CH^3-CO-CO-C^3H^5. — On la prépare au moyen de la *méthylnitrosocrotonylcétone* CH^3-CO-C(AzOH)-C^3H^5, obtenue elle-même en partant de l'éther allylacétylacétique.

C'est une huile jaune, à odeur pénétrante, volatile avec la vapeur d'eau; elle bout à 128-130°.

La β-oxime (méthyl-nitrosocrotonyl-cétone), qui lui a donné naissance, se présente en lamelles blanches, fusibles à 46°.

L'*α-β-hydrazoxime* fond à 137°. La dioxime cristallise en lamelles blanches, fusibles à 153°. AD. F.

Sur les 1-2 diacétones mixtes ; H. MÜLLER et H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2127-2133). — Les auteurs étudient sous ce nom les diacétones renfermant deux groupes carbonyle contigus et unis, l'un à un radical gras, l'autre à un radical aromatique. On prépare ces composés au moyen des nitrosoacétones correspondantes, soit en faisant bouillir ces dernières avec de l'acide sulfurique, soit en les traitant par l'acide nitreux, d'après la méthode de Claisen et Manasse.

Ces diacétones sont des liquides jaunes, huileux, incristallisables, doués d'une odeur pénétrante et distillant sans décomposition; elles sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; elles se comportent comme les acétones ordinaires vis-à-vis des bisulfites alcalins, de la solution sulfureuse de fuchsine, de la phénylhydrazine, de l'hydroxylamine, etc. Elles se dédoublent dans des condi-

tions mal déterminées, en donnant naissance à une aldéhyde et à un acide.

Méthylphényldicétone (acétylbenzoyle) $CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. — L'$\alpha$-nitrosopropiophénone, préparée elle-même en partant du méthylbenzoylacétate d'éthyle, est distillée avec 30-35 fois son poids d'acide sulfurique à 5 0/0; le liquide distillé est épuisé par l'éther, et la solution éthérée lavée à la soude, puis distillée dans le vide. On obtient ainsi un liquide jaune, bouillant à 164-165° sous 116 millimètres, et à 216-218° sous la pression atmosphérique; sa densité à 14° est 1,1041; ce corps se dissout dans 380 parties d'eau environ, en donnant une solution jaune.

L'*hydrazone* se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 143-145°, solubles dans l'alcool, la benzine, le chloroforme.

L'*osazone* $CH^3\text{-}C(Az^2H\text{-}C^6H^5)\text{-}C(Az^2H.C^6H^5)\text{-}C^6H^5$ forme des cristaux jaunes, fusibles à 104-105°.

L'*α-hydrazoxime* $CH^3\text{-}C(AzOH)\text{-}C(Az^2H.C^6H^5)\text{-}C^6H^5$, préparée par l'action de la phénylhydrazine sur la nitrosopropiophénone, cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 202°.

La *dioxime* $CH^3\text{-}C(AzOH)\text{-}C(AzOH)\text{-}C^6H^5$ est en aiguilles incolores, fusibles à 235-236°.

La *méthylphényltoluquinoxaline* $\begin{matrix} CH^3\text{-}C{=}Az \\ | \\ C^6H^5\text{-}C{=}Az \end{matrix}\Big\rangle C^6H^3.CH^3$ se produit lorsqu'on fait bouillir la diacétone avec une solution éthérée de crésylènediamine, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne se colore plus par le chlorure ferrique; on sèche ensuite le produit sur la potasse, puis on distille dans le vide. On obtient ainsi un liquide bouillant à 295° sous 216 millimètres, qui se prend dans le récipient en cristaux fusibles à 46-48°.

La *p.-diphényldiquinone* $C^6H^2O^2(C^6H^5)^2$ prend naissance par déshydratation de la diacétone, suivant l'équation

$$2CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5 = 2H^2O + \begin{matrix} & CH\text{-}CO\text{-}C\text{-}C^6H^5 \\ & \| \qquad\quad \| \\ C^6H^5\text{-}C & \text{—}CO\text{-}CH \end{matrix}.$$

Pour la préparer, on dissout la diacétone dans la soude faible; on ajoute à la solution du ferricyanure de potassium, et on abandonne le tout pendant douze heures; la solution jaune passe au brun; on la chauffe au bain-marie pendant une demi-heure, et on l'épuise par la benzine; la solution benzénique est distillée, et le résidu lavé à l'éther, puis chauffé avec un mélange de 6 parties d'alcool et de 3 parties d'acide azotique jusqu'à coloration jaune; on fait enfin cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Lamelles orangées fusibles à 214°.

Ce corps est lentement attaqué par l'acide sulfureux ; l'acide acétique et la poudre de zinc le convertissent rapidement en *hydroquinone*, cristaux incolores fusibles à 218-219°, que le chlorure ferrique transforme d'abord en une quinhydrone d'un vert noirâtre et ramène ensuite à l'état de quinone.

Éthylphényldicétone (propionylbenzoyle) $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CO\text{-}C^6H^5$. — On la prépare en partant de la nitrosobutyrophénone

$$C^2H^5\text{-}C(AzOH)\text{-}CO\text{-}C^6H^5,$$

obtenue elle-même au moyen de l'éther éthylbenzoylacétique. C'est une huile épaisse, jaunâtre, douée d'une odeur pénétrante, insoluble dans l'eau, volatile avec ce liquide et bouillant à 238-240°. Elle s'altère à l'humidité en donnant de l'acide benzoïque et peut-être de l'aldéhyde propionique.

Méthylbenzyldicétone (phényldiacétyle) $CH^3\text{-}CO\text{-}CO\text{-}CH^2C^6H^5$. — On distille la nitrosobenzylacétone $CH^3\text{-}CO\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^2C^6H^5$ avec de l'acide sulfurique dilué ; le produit de la distillation entraîne une certaine quantité du composé nitrosé, qu'on ne peut éliminer par distillation, mais qu'on arrive à détruire par ébullition avec un mélange d'acide chlorhydrique à 10 0/0 (30-40 p.) et de chlorure ferrique (1/4 p.). Au bout d'une demi-heure d'ébullition, on distille dans un courant de vapeur, on épuise par l'éther, on sèche sur le carbonate de sodium, et on distille au thermomètre. On obtient finalement une huile jaunâtre, bouillant à 175-176°, ayant une densité de 1,0721 à 14°.

On obtient dans cette préparation un produit secondaire, exempt d'azote, qui cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 167°.

L'*osazone* $CH^3\text{-}(Az^2H.C^6H^5)\text{-}C(Az^2H.C^6H^5)\text{-}C^7H^7$ cristallise en aiguilles soyeuses, incolores, fusibles à 172-173°. AD. F.

Sur les α-céto-aldéhydes ; H. MÜLLER et H. de PECHMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2556-2562). — Les aldéhydes α-acétoniques s'obtiennent en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique dilué les combinaisons bisulfitiques des nitroso-acétones correspondantes.

Aldéhyde benzoylformique $C^6H^5.CO\text{-}CHO$. — On mélange 30 grammes de nitroso-acétophénone avec 120 grammes d'une solution de bisulfite de sodium à 35 0/0, en agitant fréquemment : il se produit, avec dégagement de chaleur, une masse cristalline d'un blanc jaunâtre, constituant la combinaison bisulfitique. Cette combinaison est soumise à la distillation avec 11 fois son poids d'acide sulfurique à 17 0/0 ; lorsqu'il a passé environ un quart du

liquide, on interrompt l'opération : il se dépose dans le résidu des cristaux d'hydrate d'aldéhyde benzoylformique. Cet hydrate a été décrit dans une note antérieure (*Bull.*, t. **49**, p. 511). L'aldéhyde elle-même est incristallisable ; l'acide nitrique la transforme en acide benzoylformique.

L'*α-hydrazone* C^6H^5-C($Az^2H.C^6H^5$)-CHO s'obtient en traitant l'aldéhyde par la quantité équivalente de phénylhydrazine, en solution acétique faible, et à la température ordinaire. Elle cristallise en lamelles jaunes, fusibles à 142-143°. Sa constitution résulte de ce que cette hydrazone n'est pas identique avec le corps C^6H^5-CO-CH($Az^2H.C^6H^5$), obtenu par Bamberger (*Bull.*, t. **46**, p. 82) dans l'action du chlorure de diazobenzine sur l'éther benzoylacétylacétique.

L'*osazone* C^6H^5-C($Az^2H.C^6H^5$)-CH($Az^2H.C^6H^5$) se produit lorsqu'on traite l'aldéhyde par un excès de phénylhydrazine, à chaud. Elle cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 151-152°.

Les solutions étendues d'aldéhyde benzoylformique fournissent par l'ammoniaque un précipité blanc ayant pour formule $C^{22}H^{17}Az^3O$ ou peut-être $C^{22}H^{19}Az^3O$. Ce composé peut aussi être préparé en traitant par l'ammoniaque la combinaison bisulfitique de la nitrosoacétophénone. Il cristallise dans l'alcool en lamelles brillantes, fusibles à 192-193°.

L'hydroxylamine donne avec l'aldéhyde benzoylformique une poudre cristalline blanche, fusible à 219°, soluble dans les alcalis, et ayant pour composition $C^{16}H^{13}Az^3O^3$.

Aldéhyde p.-toluylformique $C^6H^4(CH^3)$-CO-CHO. — On l'obtient en partant de la nitroso-p.-crésylméthylcétone

$$C^6H^4(CH^3)\text{-CO-CH(AzOH)},$$

aiguilles incolores, fusibles à 100°, préparées elle-mêmes au moyen de la p.-crésylméthylcétone, du nitrite d'amyle et de l'éthylate de sodium.

L'*hydrate* $C^6H^4(CH^3)$-CO-CH$(OH)^2$ cristallise en aiguilles blanches, qui se ramollissent à 95° et fondent à 100-102°. L'aldéhyde elle-même est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme ; elle réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal et se convertit par l'acide nitrique en acide p.-toluylformique, fusible à 180°.

L'*osazone* $C^6H^4(CH^3)$-C($Az^2H.C^6H^5$)-CH($Az^2H.C^6H^5$) cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 145°.

Les auteurs ont commencé la préparation d'une aldéhyde α-acé-

tonique de la série de la naphtaline. Ils ont obtenu la *β-naphtylméthylcétone ;* ce corps fond à 51-52° et bout à 300-301°.

AD. F.

Action de l'iodure de méthyle et du zinc sur l'éthylpropylcétone ; E. SOKOLOFF [*Journ. prakt. Ch.*, (2) t. **29**, p. 430-440]. — On verse un mélange d'éthylpropylcétone (85 gr.) et d'iodure de méthyle (300 gr.) sur du zinc granulé contenu dans une cornue ; on abandonne le tout, pendant onze jours, à la température ordinaire dans un courant d'eau ; puis on chauffe pendant trois jours au bain-marie ; on traite enfin la masse par l'eau, on acidule par l'acide sulfurique, et on distille au bain de sable : il passe une huile (90 gr.) qui est séchée sur la potasse fondue, puis fractionnée au thermomètre.

Le *méthyléthylpropylcarbinol* ainsi obtenu bout à 140°,3 (corr.). C'est un liquide mobile, doué d'une odeur camphrée agréable ; sa densité à 20° est 0,82336. Son *éther acétique* $C^9H^{18}O^2$ est un liquide huileux bouillant à 158-159°.

Traité par un mélange de dichromate de potassium et d'acide sulfurique, le méthyléthylpropylcarbinol donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide propionique, peut-être un peu d'éthylpropylcétone, et un hydrocarbure C^7H^{14}.

Ce dernier constitue un liquide mobile réfringent, bouillant à 97°,4 (corr.). Sa densité à 20° est 0,71827 ; son indice de réfraction, 1,41135 pour la raie D. Le *bromure* $C^7H^{14}Br^2$ est un liquide huileux, jaunâtre, ayant à 20° une densité de 1,5484.

Oxydé au bain-marie par le mélange chromique, l'hydrocarbure C^7H^{14} donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide propionique.

AD. F.

Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur l'éthylpropylcétone ; E. SOKOLOFF [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **29**, p. 440-444]. — On verse un mélange d'éthylpropylcétone (70 gr.) et d'iodure d'éthyle (300 gr.) sur du zinc granulé contenu dans une cornue ; on abandonne le tout pendant quinze jours à la température ordinaire sous un courant d'eau, puis on chauffe au bain-marie pendant trois jours ; on traite enfin la masse par l'eau et on distille. On recueille une huile (82 gr.) qui est séchée sur la potasse fondue, puis fractionnée au thermomètre.

Le *diéthylpropylcarbinol* bout à 160°,5 ; c'est un liquide assez mobile, doué d'une odeur camphrée ; sa densité à 20° est de 0,83791. Son *éther acétique* $C^{10}H^{20}O^2$ bout à 176-178°.

Oxydé par le mélange chromique, le diéthylpropylcarbinol fournit de l'acide carbonique, de l'acide acétique, de l'acide propionique, de l'acide butyrique et un *hydrocarbure* C^8H^{16}. Ce dernier bout à 119°,4 (corr.). Sa densité à 20° est de 0,73657. Son *bromure* $C^8H^{16}Br^2$ est liquide.

Oxydé par le mélange chromique, cet hydrocarbure donne les mêmes acides que le diéthylpropylcarbinol. AD. F.

Étude des hydrocarbures C^8H^{16} et C^9H^{18} obtenus au moyen du méthylpropylcarbinol et de l'éthyldipropylcarbinol ; E. SOKOLOFF [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 444-446]. — L'hydrocarbure C^8H^{16}, préparé au moyen du méthyldipropylcarbinol, bout à 120°,4 (corr.). Sa densité à 20° est de 0,7315. Son *bromure* $C^8H^{16}Br^2$ est liquide.

Par oxydation au moyen du mélange chromique, cet hydrocarbure fournit de l'acide propionique et de l'acide acétique.

L'auteur admet la formule de structure $C^2H^5\text{-}CH{=}C{<}^{CH^3}_{C^3H^7}$.

L'hydrocarbure C^9H^{18} s'obtient en traitant par la potasse alcoolique l'éther iodhydrique de l'éthyldipropylcarbinol. C'est un liquide très réfringent bouillant à 139°,5 (corr.) ; il se combine au brome avec énergie. La densité à 20° est de 0,74344. AD. F.

Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur le malonate d'éthyle ; S. JOUKOWSKY [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 446-451]. — L'iodure d'éthyle ne réagit sur le malonate d'éthyle, en présence du zinc métallique, qu'à la température du bain-marie ; les produits de la réaction sont l'éthane et l'éther diéthylmalonique $(C^2H^5)^2C(CO^2C^2H^5)^2$.

Cet éther est un liquide incolore, assez mobile, bouillant à 219-221° ; sa densité à 15° est 0,9901.

L'acide diéthylmalonique fond à 121° ; sa solution ammoniacale neutre donne les réactions suivantes : acétate de plomb, précipité blanc ; sulfate de cuivre à chaud, précipité vert ; nitrate d'argent, précipité blanc ; sels de manganèse, cobalt, nickel, rien ; chlorure ferrique à chaud, précipité jaune ; chlorures de calcium et de baryum, précipités cristallins blancs.

Le *sel de calcium*, bien cristallisé, ne répond en aucun cas à la composition d'un sel neutre, mais bien à celle d'un mélange d'un sel acide et d'un sel neutre. Le *sel de sodium* répond à la formule $C^7H^{11}O^4Na$; au contraire, le *sel de potassium* a pour composition

$C^7H^{10}O^4K^2$; le *sel d'argent* paraît également un sel neutre $C^7H^{10}O^4Ag^2$. AD. F.

Action de l'iodure d'allyle et du zinc sur le malonate d'éthyle; W. MATWEEF [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 451-455]. — L'iodure d'allyle réagit sur le malonate d'éthyle en présence du zinc, pour fournir du propylène et de l'éther diallylmalonique $(C^3H^5)^2C(CO^2C^2H^5)^2$. Il convient de laisser la réaction commencer à froid pendant quelques jours; on chauffe ensuite quelque temps au bain-marie, puis on traite par l'eau, et on soumet finalement à la distillation.

Le diallylmalonate d'éthyle bout à 240°; sa densité à 20° est 0,99146.

L'acide diallylmalonique fond à 133° et se décompose à 180° en acides diallylacétique et carbonique.

L'auteur a préparé et analysé les sels suivants :

$(C^3H^5)^2C(CO^2Na)^2$; $(C^3H^5)^2C(CO^2)^2Ca$; $(C^3H^5)^2C(CO^2Ag)^2$.

AD. F.

Action de l'iodure d'éthyle et du zinc sur la paraldéhyde; W. Wwedensky [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 538]. — En abandonnant pendant plusieurs mois à la température ordinaire un mélange de zinc, d'iodure d'éthyle et de paraldéhyde, l'auteur a pu constater la formation d'une petite quantité d'alcool butylique secondaire; mais ce composé se produit en si faible proportion qu'on peut attribuer sa formation à de l'aldéhyde éthylique qui prendrait tout d'abord naissance aux dépens de la paraldéhyde. AD. F.

Sur les bromures de pentaméthylène et de tétraméthylène; G. GUSTAVSON et N. DEMJANOFF [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 542]. — L'action d'une solution aqueuse de chlorhydrate de pentaméthylènediamine sur la quantité équivalente de nitrate d'argent a fourni aux auteurs une solution d'où ils ont pu isoler par distillation du *pentaméthylèneglycol* bouillant à 162° sous 31 millimètres de pression, et à 260° à la pression ordinaire. Chauffé pendant cinq heures à 100° en tube scellé avec un excès d'acide bromhydrique fumant, ce glycol fournit le bromure de pentaméthylène $CH^2Br-(CH^2)^3 \cdot CH^2Br$, bouillant à 204-206°. En partant de 80 grammes de cyanure de triméthylène, on a obtenu 17 grammes de bromure de pentaméthylène.

Le même cycle d'opérations appliqué à la tétraméthylènediamine

a donné de très mauvais rendements ; les auteurs sont néanmoins parvenus à isoler 3 grammes de bromure de tétraméthylène : ce corps bout à 188-190°. AD. F.

Action du pentachlorure de phosphore sur l'éther succinyl-succinique ; S. LEVY et A. CURCHOD (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2106-2114). — L'un des auteurs a décrit antérieurement (*Bull.*, t. **50**, p. 176 et 568) l'*acide p.-dichlorodihydrotéréphtalique*, qui prend naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur l'éther succinylsuccinique. Cet acide n'est pas le seul terme de la réaction : il y a production simultanée d'*acide p.-dioxytéréphtalique*, corps déjà obtenu par Herrmann dans l'action du brome sur l'éther succinylsuccinique. Ces deux acides peuvent être séparés par l'action de l'eau bouillante sur le produit brut de la réaction : le premier cristallise par refroidissement de la solution ; l'autre reste dans les eaux-mères et peut être obtenu par concentration.

On voit donc que le perchlorure de phosphore agit sur l'éther succinylsuccinique de deux façons différentes : en substituant du chlore à de l'oxygène, et en enlevant de l'hydrogène.

L'acide p.-dichlorodihydrotéréphtalique est lui-même attaqué dès la température ordinaire par le perchlorure de phosphore : si l'on emploie 2 molécules de perchlorure pour 1 molécule d'acide et qu'on chauffe le mélange au bain-marie pendant quelques heures, on peut obtenir par distillation de la masse un liquide bouillant avec décomposition à 275-295° et cristallisant dans le récipient. Ce produit, traité par l'éther de pétrole, lui cède du *chlorure p.-dichlorotéréphtalique* $C^6H^2Cl^2(COCl)^2$, qui cristallise en prismes clinorhombiques incolores, fusibles à 80,5-81°.

Traité à chaud par l'alcool méthylique, ce chlorure se convertit en *p.-dichlorotéréphtalate de méthyle*, fusible à 136° ; l'ammoniaque le transforme en *amide* $C^6H^2Cl^2(COAzH^2)^2$, petites aiguilles incolores, infusibles à 300°.

Le perchlorure de phosphore convertit le p.-dichlorodihydrotéréphtalate de méthyle en p.-dichlorotéréphtalate de méthyle, aiguilles incolores fusibles à 136°.

La réduction de l'acide p.-dichlorodihydrotéréphtalique par l'amalgame de sodium à 4 0/0 en solution alcaline fournit un acide insoluble dans l'eau qui n'est autre que l'*acide* $\Delta_{(1.4)}$*dihydrotéréphtalique* de Baeyer, poudre amorphe infusible à 310°. Il se forme en même temps divers autres produits, parmi lesquels on a pu caractériser l'*acide salicylique*. AD. F.

Action de la phénylhydrazine sur l'acétyluréthane; A. ANDREOCCI (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 448). — Si on compare les formules de structure de l'éther acéto-acétique et de l'acétyluréthane

Acétyluréthane...............	$CH^3.CO.AzH.CO.O.CH^2.CH^3$
Éther acéto-acétique.........	$CH^3.CO.CH^2.CO.O.CH^2.CH^3$

on voit que ces formules diffèrent simplement par la nature du groupe relié aux deux carbonyles. Partant de cette formule de structure, l'auteur a étudié l'action de la phénylhydrazine sur l'acétyluréthane dans l'espoir d'arriver à des corps à chaîne fermée analogues aux dérivés de la quinizine de Knorr.

L'expérience a confirmé ces prévisions. En chauffant au bain-marie 1 partie d'acétyluréthane, 1,5 partie de chlorhydrate de phénylhydrazine et 2,15 parties d'acétate de sodium dissous dans 20 parties d'eau, il se forme en premier lieu un corps huileux assez instable, constitué probablement par l'hydrazide, qui ne tarde pas à se transformer par perte d'une molécule d'alcool en une phénylméthyl-pyrazolone où CH^2 est remplacé par AzH :

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}\!\!/\!\!/ Az.AzH.C^6H^5 \\ \diagdown AzH.CO.OC^2H^5\end{cases}, \qquad CH^3\text{-}C\begin{cases}\!\!/\!\!/ Az - Az\text{-}C^6H^5 \\ \diagdown AzH\text{-}\overset{|}{C}O\end{cases}.$$

Premier produit, huile instable. — Deuxième produit de condensation.

L'auteur envisage ce produit comme un dérivé du pyrro-diazol hypothétique

$$\begin{matrix} Az & \overline{\quad} & Az \\ \| \beta' & & \beta \| \\ CH \; \alpha' & & \alpha \; CH \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & AzH & \end{matrix}$$

et le nomme *α'-méthyl-β-phényl-pyrro-diazolone*. Ce corps cristallise dans l'éther acétique en lamelles incolores, hexagonales, fusibles à 166-167°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau chaude et dans l'éther et surtout dans l'alcool et l'éther acétique. Le chlorure ferrique colore ses solutions en rouge brun. Il jouit, comme le pyrrol, de propriétés acides ; ses dissolutions alcalines sont précipitées par l'acide carbonique. Il ne forme pas de sels avec les acides.

Le nitrate d'argent ammoniacal fournit un sel qui est insoluble dans l'eau et qui a pour formule $C^9H^8OAz^3Ag$. Ce sel est stable et fond à 200° en se décomposant.

En faisant bouillir la dissolution aqueuse de ce corps avec du nitrate d'argent, on obtient un sel acide $C^9H^8OAz^3Ag + C^9H^9OAz^3$

qui cristallise en lamelles irisées très stables susceptibles de fondre sans décomposition.

Enfin, par l'action de l'iodure de méthyle, on a obtenu un dérivé méthylique fusible à 83° qui cristallise en longs prismes incolores et qui présente la plus grande analogie avec l'antipyrine de Knorr.

G. DE B.

Action du borax sur les alcools et les phénols polyatomiques; A. LAMBERT (*C. R.*, t. **108**, p. 1016). — I. L'auteur a essayé, sur divers alcools polyatomiques, la réaction, trouvée par Klein, de ces alcools sur l'acide borique ou les biborates. Il a ainsi reconnu que le glycol éthylénique, l'arabite, l'arabinose, la dulcite, la mannitane, sont capables de former, comme la mannite, des acides boro-conjugués, d'une réaction fortement acide.

La quercite et l'inosite, comme le faisaient prévoir les travaux de M. Maquenne, ne deviennent pas acides au contact du borax.

On peut conclure de ces recherches que les alcools polyatomiques possédant la fonction primaire peuvent seuls se combiner à l'acide borique pour donner des acides conjugués énergiques, capables de décomposer les carbonates, et que les polyglucosides (saccharose, lactose) ne renferment pas de groupes alcooliques primaires.

II. Le pyrogallol donne, avec le borax, du monoborate de sodium et un acide conjugué capable de décomposer les carbonates.

La pyrocatéchine, les gallates et les tannates alcalins donnent lieu à la même réaction, qui ne se fait pas avec l'orcine, la résorcine et l'hydroquinone. On pourrait conclure de ces quelques essais que la série ortho seule donne des acides boro-conjugués.

P. A.

Transformation de la trinitrohydrazobenzine en mononitrosodinitrosazobenzine; M. FREUND (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1663). — Lorsqu'on traite l'hydrazobenzine trinitrée $C^6H^5AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^2(AzO^2)^3$ par de l'acide acétique bouillant, il se dépose par le refroidissement des lamelles d'un beau jaune d'or, fusibles à 248°, qui se forment par perte des éléments d'une molécule d'eau. Le corps obtenu, traité par l'aniline, fournit, par addition d'alcool, des lamelles bronzées fusibles à 222°; quoique ne donnant pas la réaction de Liebermann, l'auteur pense que le produit de l'action de l'acide acétique a pour formule de structure

$$C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^2\begin{cases}AzO\\(AzO^2)^2\end{cases}.$$

G. DE B.

Sur l'acide tolunitranilique et sur quelques dérivés nitrés de l'hydrotoluquinone ; F. KEHRMANN et R. BRASCH (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. **39**, p. 377-392). — L'un des auteurs a précédemment indiqué (*Bull.*, t. **50**, p. 558) la formation de l'acide tolunitranilique (nitrodioxytoluquinone) par l'action des nitrites alcalins sur la trichlorotoluquinone.

Ce corps cristallise dans l'éther en longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles avec décomposition à 180°; sa solution aqueuse se décompose progressivement par l'ébullition avec dégagement d'acide cyanhydrique et d'acide carbonique, et formation d'acide oxalique. Les auteurs lui attribuent la formule

O
HO ⁄ ＼ CH^3
AzO^2 ＼ ⁄ OH
O

Le *sel de potassium* $C^6O^2(CH^3)(AzO^2)(OK)^2 + 3H^2O$ forme de longs cristaux prismatiques rougeâtres, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

Le sel de *sodium* cristallise en aiguilles rouges, solubles dans l'eau ; le sel d'*ammonium* est semblable au sel de potassium ; le sel de *cuivre* est un précipité brun violet; le sel de *cadmium*, un précipité violet rougeâtre ; le sel *d'argent*, un précipité rouge carmin ; le sel de *plomb*, un précipité brunâtre. Le sel de *baryum* cristallise dans l'eau chaude en lamelles violet foncé, renfermant $C^6O^2(CH^3)(AzO^2)O^2Ba + 4H^2O$.

Par addition d'un acide minéral aux sels précédents, on les transforme en sels acides d'un jaune d'or.

Le *p.-nitrotétraoxytoluène*

OH
OH ⁄ ＼ CH^3
AzO^2 ＼ ⁄ OH
OH

prend naissance par la réduction du tolunitranilate de potassium au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool bouillant en prismes noirs, volumineux, fusibles avec décomposition à 157-162°, très solubles dans l'éther, l'alcool chaud et l'eau bouillante. Sa solution alcaline absorbe rapidement l'oxygène de l'air, pour régénérer la nitrodioxytoluquinone.

Acétyldinitrotoluhydroquinone.—Dans de l'acide nitrique (d=1,4)

refroidi à 0°, on verse peu à peu de la diacétyltoluhydroquinone finement pulvérisée; on abandonne le mélange jusqu'à dégagement commençant de gaz, et on verse dans l'eau. Il se dépose des cristaux et une huile, qu'on sépare au moyen du filtre : l'huile est soumise à un second traitement à l'acide nitrique; les cristaux sont lavés à l'éther, puis recristallisés dans le chloroforme.

L'acétyl-dinitrotoluhydroquinone forme des cristaux d'un jaune citron, fusibles à 144-146°; elle donne avec les alcalis des sels cristallisés; le sel de potassium $C^9H^7Az^2O^7K$ est en cristaux prismatiques d'un rouge grenat; le sel de baryum est un précipité cristallin jaune.

La *diacétyldinitrotoluhydroquinone* se produit lorsqu'on chauffe le dérivé précédent avec de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium. Il cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 154-157°.

La saponification de l'un ou de l'autre des deux dérivés acétylés fournit la *dinitrotoluhydroquinone* $C^6H(CH^3)(AzO^2)^2(OH)^2$. Ce corps cristallise avec 1 molécule d'eau en grands prismes d'un jaune rougeâtre, dans l'alcool à 50 0/0 ou dans l'eau bouillante; le chloroforme, la benzine, le laissent déposer en aiguilles orangées anhydres, fusibles à 149-153°. La dinitrotoluhydroquinone fournit deux séries de sels : des sels neutres, incristallisables, et des sels acides nettement cristallins. Le sel de potassium

$$C^6H(CH^3)(AzO^2)^2(OH)(OK)$$

est en aiguilles d'un rouge foncé.

La *nitroamidotoluhydroquinone* se produit à l'état de chlorhydrate $C^6H(CH^3)(OH)^2(AzO^2)(AzH^2)HCl$ par la réduction d'une solution alcoolique du composé précédent, au moyen du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique : ce chlorhydrate cristallise en longues aiguilles bronzées.

Si l'on emploie pour la réduction un excès de chlorure stanneux, on obtient la *diamido-toluhydroquinone*. Le chlorhydrate de cette base cristallise en grands prismes incolores renfermant

$$C^6H(CH^3)(OH)^2(AzH^2)^2.2HCl + 0{,}5H^2O.$$

AD. F.

Sur les acides iodophénolsulfoniques et sur les iodoquinones; F. KEHRMANN [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2), t. **39**, p. 392-402]. — *Acide o.-iodothymol-p.-sulfonique.* — On l'obtient en traitant le thymol-p.-sulfonate de potassium en solution chlorhydrique par un mélange d'iode et d'acide iodique. C'est une masse cristalline qui fond à 80° dans son eau de cristallisation et qui se décompose à 120°.

Le *sel de potassium* $C^{10}H^{12}ISO^4K + 2H^2O$ cristallise en fines aiguilles. Le sel de *baryum* se présente en petites aiguilles blanches, anhydres, peu solubles dans l'eau. Le sel d'*argent* est en lamelles ou en prismes anhydres, assez solubles dans l'eau chaude; le sel de *cuivre* forme des petites lamelles d'un vert clair.

Chauffé pendant quelques instants avec de l'acide azotique concentré, l'acide o.-iodothymol-p.-sulfonique se convertit en *dinitrothymol* $[OH_{(1)}C^3H^7_{(2)}(AzO^2)^2_{(4.6)}CH^3_{(5)}]$ fusible à 53-54°.

L'acide chromique le transforme presque quantitativement en *iodothymoquinone* $[C^3H^7_{(2)}CH^3_{(3)}I_{(6)}]$, prismes rougeâtres fusibles à 61°, assez solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme.

L'*hydroquinone* correspondante s'obtient en agitant une solution éthérée de la quinone avec du chlorure stanneux et de l'acide chlorhydrique, jusqu'à décoloration. Elle se présente en cristaux prismatiques incolores, fusibles à 74°.

L'*iodothymoquinone-monoxime*

O
I / \ C^3H^7
CH^3 \ /
Az.OH

s'obtient en faisant bouillir pendant deux heures une solution de quinone dans l'alcool à 78 0/0 avec un grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine. Elle cristallise en longues aiguilles d'un jaune d'or, fusibles avec décomposition à 130°. Elle forme une combinaison sodique cristallisée. L'acide nitrique la transforme en dinitrothymol. Chauffée avec de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium, elle fournit un *dérivé acétylé*

$$C^6H(C^3H^7.CH^3.O.I.AzO.C^2H^3O),$$

en belles aiguilles d'un jaune d'or, fusibles à 69-70°.

Iodo-amido-thymol $C^6H(OH.C^3H^7.AzH^2.CH^3I)$. On l'obtient à l'état de chlorostannate en décolorant par le chlorure stanneux une solution alcoolochlorhydrique de l'oxime précédente : le chlorostannate forme de grands cristaux prismatiques incolores; le chlorhydrate et la base libre s'oxydent très rapidement et brunissent à l'air : on n'a pas pu les préparer à l'état de pureté.

M.-iodo-toluquinone

O
I / \ CH^3
\ /
O

On obtient ce composé (20 0/0 du rendement théorique) en oxydant par l'acide chromique une solution sulfurique d'o.-iodo-o.crésol-p.-sulfonique. Purifié par cristallisation dans l'éther, puis dans l'alcool à 75 0/0 et enfin par sublimation, il forme des cristaux rouge feu, fusibles à 116-117°, solubles dans la plupart des liquides organiques.

Traité en solution éthérée par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux jusqu'à décoloration, il se transforme en *m.-iodo-toluhydroquinone* $C^6H^2[CH^3.(OH)^2.I]$, aiguilles incolores et soyeuses, fusibles à 110-111°.

La *m.-iodotoluquinone-monoxime*

O
I CH³
AzOH

se produit lorsqu'on chauffe au bain-marie la solution alcoolique de la quinone avec un grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine; elle forme des cristaux d'un jaune d'or, fusibles avec décomposition à 156°. L'acide nitrique concentré la transforme à froid en *dinitro-o.-crésol*, fusible à 85-86°.

L'iodoamidocrésol, obtenu par réduction de cette oxime, se convertit par les oxydants (acide chromique, chlorure ferrique) en iodotoluquinone.

Acide di-iodo-m.-crésol-p.-sulfonique

$$C^6H(OH)_{(1)}(I^2)_{(2.6)}(CH^3)_{(3)}(SO^3H)_{(4)},$$

prend naissance par l'action de l'iode et de l'acide iodique sur l'acide m.-crésol.p.-sulfonique. Le *sel de potassium*

$$C^7H^5I^2O.SO^3K + H^2O$$

cristallise en lamelles brunâtres; le *sel barytique* est une poudre cristalline d'un blanc jaunâtre, anhydre. L'acide libre cristallise en aiguilles qui se décomposent à 70°.

Oxydé par l'acide chromique, cet acide se convertit en *m.-di-iodotoluquinone*

O
I I
CH³
O

lamelles rougeâtres, fusibles à 112-113°, volatiles avec la vapeur d'eau, et sublimables avec décomposition partielle.

L'acide nitrique transforme à froid l'acide diiodosulfonique en trinitro-m.-crésol $[OH_{(1)}CH^3_{(3)}(AzO^2)^3_{(2.4.6)}]$, fusible à 104-105°.

AD. F.

Sur les chloro-bromo-p.-xylènes et sur quelques-uns de leurs dérivés; C. WILLGERODT et R. WOLFIEN [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **39**, p. 402-412]. — *Chloro-p.-xylène.* — Les auteurs le préparent en traitant à froid le p.-xylène par un courant de chlore en présence de limaille de fer (1/10 du poids du carbure). Le produit est soumis ensuite à la rectification : on recueille à 183-184° un tiers du xylène employé.

Chloro-bromo-p.-xylène C^8H^8ClBr. — On traite à froid le chloro-xylène par un peu plus de son poids de brome, en présence de limaille de fer. Purifié par cristallisation dans l'alcool, le corps forme des lamelles nacrées, fusibles à 66°.

Chloro-dibromo-p.-xylène $C^8H^7ClBr^2$. — On traite le corps précédent par le brome à froid, en présence de limaille de fer; on lave le produit à l'alcool froid, et on fait recristalliser dans l'alcool bouillant. Aiguilles blanches, fusibles à 93°.

Chloro-tribromo-p.-xylène $C^8H^6ClBr^3$. — Même préparation que pour les composés précédents. Belles aiguilles blanches, fusibles à 234°.

Dichloro-bromo-p.-xylène $C^8H^7Cl^2Br$. — Obtenu par l'action du brome sur le dichloro-p.-xylène en présence de limaille de fer, ce corps cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 96°.

Dichloro-dibromo-p.-xylène $C^8H^6Cl^2Br^2$. — Cristaux fusibles à 226°.

Trichlorobromo-p.-xylène $C^8H^6Cl^3Br$. — Préparé par l'action du chlore sur le chloro-bromo-p.-xylène, ce composé forme des cristaux fusibles à 219°. Tous les composés qui précèdent sont volatils avec la vapeur d'eau, sublimables, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

Nitro-bromo-chloro-p.-xylène $C^8H^7(AzO^2)ClBr$. — On traite le bromo-chloro-p.-xylène par 5 fois son poids d'acide nitrique fumant, à chaud, et on précipite par l'eau au bout d'une demi-heure. Aiguilles jaunâtres, fusibles à 99°,5. Ce composé n'est attaqué à la température de 300° ni par l'aniline ni par l'ammoniaque alcoolique.

Dinitro-chloro-bromo-p.-xylène $C^8H^6(AzO^2)^2ClBr$. — Obtenu par l'action de l'acide nitrique sur le précédent, ce corps forme des cristaux d'un blanc jaunâtre, fusibles à 245°. L'aniline alcoo-

lique à 270° ne l'attaque que lentement, en donnant des produits qui n'ont pas été purifiés.

Acide chloro-bromo-toluique $C^6H^2ClBr(CH^3)(CO^2H)$. — On le prépare en oxydant le chlorobromo-p.-toluène par l'acide chromique au bain-marie. Belles lamelles blanches, fusibles à 185°, volatiles avec la vapeur d'eau. Le sel barytique cristallise avec une molécule d'eau.

Acide chloro-bromo-téréphtalique $C^6H^2ClBr(CO^2H)^2$. — On chauffe à 200° pendant 4 heures le chloro-bromo-p.-xylène avec 30 fois son poids d'acide nitrique ($d = 1,1$). Cristaux sublimables entre 200 et 300°. Le sel barytique cristallise avec 1 molécule d'eau.

Acide chloro-bromo-nitro-toluique. — On le prépare en nitrant l'acide chloro-bromo-toluique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 220°, volatiles avec la vapeur d'eau. Le sel de baryum renferme 1 molécule d'eau de cristallisation.

Acide chloro-bromo-nitro-téréphtalique. — Obtenu par la nitration de l'acide chlorobromotéréphtalique, ce corps forme des cristaux qui se subliment à partir de 200° et qui fondent vers 300°. Le sel de baryum renferme 1 molécule d'eau de cristallisation.

AD. F.

Recherches sur les dérivés halogénés du toluène et de l'acide benzoïque; C. WILLGERODT et H. SALZMANN [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2) t. **29**, p. 465-485]. — Le p.-bromotoluène, traité par le chlore en présence du fer métallique, se convertit en un mélange, bouillant à 210-220°, de deux chloro-bromo-toluènes. Oxydé par l'acide nitrique à 20 0/0 à la température de 150-200°, ce mélange donne deux acides chlorobromobenzoïques que l'on peut séparer par cristallisation de leurs sels de baryum. On obtient finalement : l'acide o.-chloro-p.-bromo-benzoïque $(CO^2H_{(1)}Cl_{(2)}Br_{(4)})$ fusible à 156°; et l'acide m.-chloro-p.-bromo-benzoïque $(CO^2H_{(1)}Cl_{(3)}Br_{(4)})$ fusible à 170°. Le premier donne un sel de baryum peu soluble dans l'eau, et cristallisant avec 3 molécules d'eau ; son sel d'argent forme des mamelons. L'autre donne un sel de baryum très soluble, et un sel d'argent qui cristallise en aiguilles.

L'action du brome sur l'o.-chlorotoluène en présence de fer métallique fournit un mélange, bouillant à 210-220°, de deux chlorobromotoluènes. L'oxydation de ce mélange par l'acide nitrique fournit de l'acide o.-chloro-p.-bromo-benzoïque, fusible à 156°, et de l'acide o.-chloro-o.-bromo-benzoïque $(CO^2H_{(1)}Cl_{(6)}Br_{(2)})$ fusible à 132°. Ce

dernier acide, qu'on peut séparer de son isomère à l'état de sel de baryum, fournit un sel d'argent plus soluble que les deux acides p.-bromés; son sel de baryum cristallise en aiguilles renfermant 1 molécule d'eau.

La chloruration (en présence du fer) de l'o-bromotoluène donne un mélange bouillant à 210-220°, qui fournit par oxydation : de l'acide o.-chloro-o.-bromobenzoïque, fusible à 132°, et de l'acide p.-chloro-o.-bromobenzoïque ($CO^2H_{(1)}Br_{(2)}Cl_{(4)}$) fusible à 217°. Ce dernier donne un sel de baryum qui cristallise en petites aiguilles renfermant 4 molécules d'eau.

La bromuration du p.-chlorotoluène donne un mélange bouillant à 210-220°, dont l'oxydation n'a fourni comme produit pur que de l'acide p.-chloro-o.-bromobenzoïque fusible à 217°.

Lorsqu'on traite par l'acide nitrique ($d = 1,48$) à une douce chaleur, le mélange bouillant à 210-220° d'o.-chloro- et de m.-chloro-p.-bromotoluène, on obtient deux dérivés mononitrés, l'un liquide, l'autre en cristaux fusibles à 61°.

Le mélange des bromo-o.-chlorotoluènes fournit de même par l'acide nitrique deux dérivés nitrés, l'un liquide, l'autre fusible à 68°.

Le p.-bromotoluène, traité par un courant de chlore jusqu'à ce que la masse commence à se solidifier, fournit par fractionnement un produit bouillant à 240-250°, cristallisant dans l'alcool en aiguilles brillantes fusibles à 87°, et ayant pour formule $C^6H^2Cl^2Br(CH^3)$. Chauffé avec de l'iodure de méthyle et du sodium, ce dichloro-bromotoluène se convertit en tétraméthylbenzine symétrique fusible à 79°: d'où la constitution $C^6H^2(CH^3)_{(1)}Cl^2_{(2.5)}Br_{(4)}$.

Ce dichlorobromotoluène fournit par l'acide nitrique ($d = 1,48$) un dérivé mononitré, qui cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 106°.

Oxydé par l'acide nitrique à 20 0/0 il donne un acide dichloro-bromobenzoïque fusible à 168°; le sel de baryum de cet acide cristallise en aiguilles brillantes renfermant 3 molécules d'eau; le sel d'argent forme de larges aiguilles groupées en rosettes.

L'o.-chlorotoluène, traité par la quantité convenable de brome, fournit un dérivé dibromé $C^6H^2(CH^3)_{(1)}Cl_{(2)}Br^2_{(4.6)}$ bouillant à 275-280°, et cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 100°. Par oxydation, il fournit un acide dibromo-o.-chlorobenzoïque fusible à 182°.

L'action prolongée du chlore sur le p.-bromotoluène donne un trichloro-p.-bromotoluène bouillant à 265-275°; ce corps cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 55-60°. L'acide nitrique fumant

le transforme en nitro-trichloro-bromotoluène fusible à 162° ; l'oxydation par l'acide nitrique à 20 0/0 le convertit en acide trichlorobromobenzoïque, fusible à 152°; ce dernier forme un sel d'argent qui cristallise en petites aiguilles, et un sel de baryum qui se présente en mamelons.

Les produits supérieurs de la chloruration du p.-bromotoluène renferment le tétrachloro-p.-bromotoluène. Ce corps bout vers 300-310° et fond à 213°. Oxydé par l'acide nitrique à 20 0/0, il donne l'acide tétrachloro-p.-bromobenzoïque, fusible à 198°. AD. F.

Recherches sur les acides bromotoluiques; Ad. CLAUS et H. KUNATH [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **39**, p. 485-491]. — Le *nitrile o.-bromo-p.-toluique* $C^6H^3Br_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CAz)_{(1)}$ a été préparé au moyen de la bromotoluidine correspondante, par la méthode de Sandmeyer. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 47°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; il est volatil avec la vapeur d'eau.

L'acide o.-bromo-p.-toluique $C^6H^3Br_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$ cristallise en fines aiguilles blanches fusibles à 140°.

Le *sel d'ammonium* forme de petites aiguilles très solubles dans l'eau; le *sel de potassium* $C^8H^6BrO^2K + 4H^2O$ se présente en petits mamelons; le *sel de sodium* $C^8H^6BrO^2Na + 3H^2O$ est en aiguilles très solubles; le *sel de calcium* $(C^8H^6BrO^2)^2Ca + 2H^2O$ est également en aiguilles assez solubles; le *sel de baryum*

$$(C^8H^6BrO^2)^2Ba + 6H^2O,$$

forme de petites lamelles très solubles; les *sels d'argent* et de *plomb* sont des précipités blancs à peine solubles; le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair, presque insoluble.

Le *chlorure o.-bromo-p.-toluique* C^8H^6BrOCl cristallise dans le chloroforme en fines aiguilles fusibles à 120°; l'*amide* $C^8H^6BrOAzH^2$ se présente en aiguilles blanches, fusibles à 137°.

Le *nitrile m.-bromo-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)_{(4)}Br_{(3)}(CAz)_{(1)}$, préparé par la méthode de Sandmeyer au moyen de la bromotoluidine correspondante, cristallise dans l'alcool et dans l'éther en petites aiguilles incolores, fusibles à 44°.

L'*acide m.-bromo-p.-toluique* cristallise dans l'eau bouillante en petites aiguilles, fusibles à 204°.

Le *nitrile m.-bromo-o.-toluique* $C^6H^3(CH^3)_{(2)}Br_{(5)}(CAz)_{(1)}$ s'obtient au moyen de la bromotoluidine correspondante. Il cristallise en longues aiguilles incolores, fusibles à 42°, volatiles avec la vapeur d'eau.

L'*acide m.-bromo-o.-toluique* forme des cristaux incolores fusibles à 118° : il est donc identique avec l'acide obtenu par Claus et Pieszcek (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 3088) dans l'oxydation de la m.-bromo-éthylbenzine.

Les sels alcalins cristallisent dans l'eau bouillante en petites aiguilles incolores ; les sels de baryum et de calcium forment de grandes aiguilles peu solubles; les sels d'argent, de plomb et de cuivre sont des précipités insolubles dans l'eau.

Le *nitrile p.-bromo-o.-toluique* $C^6H^3(CH^3)_{(2)}Br_{(4)}(CAz)_{(1)}$ se présente en longues aiguilles incolores, fusibles à 70°.

L'*acide p.-bromo-o.-toluique* cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles incolores, fusibles à 187°. Le sel de calcium forme des aiguilles prismatiques renfermant 2 molécules d'eau.

Cet acide est identique avec l'acide décrit par Jacobsen (*D. ch. G.*, t. **17**, p, 2375) sous le nom d'acide a. m. bromo-o.-toluique, et préparé par cet auteur dans l'oxydation du p.-bromo-o.-xylène.

AD. F.

Sur les acides chloro-p.-toluiques; AD. CLAUS et **NILS DAVIDSEN** [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **39**, p. 491-498]. — L'acide o.-chloro-p.-toluique, obtenu par Fileti et Crosa (*Gazz.Chim.*, t. **16**, p. 269) dans l'oxydation du chlorocymène dérivé du thymol, a été préparé synthétiquement par les auteurs en partant de l'o.-chloro-p.-toluidine, par la méthode de Sandmeyer.

Le *nitrile o.-chloro-p.-toluique* $C^6H^3Cl_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CAz)_{(1)}$ cristallise en lamelles ou en aiguilles incolores, fusibles à 61-62° ; il est volatil avec la vapeur d'eau.

L'*acide* $C^6H^3Cl_{(2)}(CH^3)_{(4)}(CO^2H)_{(1)}$ se présente en aiguilles incolores, fusibles à 155-155°,5 très solubles à chaud dans la benzine, l'alcool l'éther, le chloroforme. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; le sel d'ammonium forme de petits cristaux blancs; le sel de potassium est en aiguilles ; le sel de sodium, en lamelles renfermant 1 molécule d'eau. Le sel de calcium $(C^8H^6ClO^2)^2Ca + 2H^2O$ cristallise en prismes blancs opaques ; le sel de baryum $(C^8H^6ClO^2)^2Ba + 5H^2O$ se présente en belles aiguilles incolores; le sel d'argent $C^8H^6ClO^2Ag$ forme des lamelles argentines, très peu solubles dans l'eau.

L'*amide* $C^6H^3Cl.CH^3(COAzH^2)$ cristallise dans l'alcool en belles aiguilles blanches, fusibles à 182°.

On obtient un dérivé nitré de l'acide o.-chloro-p.-toluique, ayant pour formule $C^6H^2Cl_{(2)}(CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}(CO^2H)_{(1)}$ en dissolvant cet

acide dans l'acide nitrique fumant ($d = 1,5$). Au bout de quelques heures le dérivé nitré se dépose spontanément; après cristallisation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool, il se présente en lamelles fusibles à 180° (non corr.). Le sel de baryum

$$[C^8H^5Cl(AzO^2)O^2]^2Ba + 3H^2O,$$

forme des aiguilles soyeuses; le sel ammoniacal est en longues aiguilles incolores.

Dans certaines conditions, que les auteurs ne précisent pas, on obtient un dérivé dinitré $C^6H(CO^2H)_{(1)}Cl_{(2)}(AzO^2)^2_{(3.5)}(CH^3)_{(4)}$; celui-ci cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 233°; il forme un sel barytique qui se présente en grands prismes renfermant 1 molécule d'eau.

Le *nitrile m.-chloro-p.-toluique* $C^6H^3Cl_{(3)}(CH^3)_{(4)}(CAz)_{(1)}$ s'obtient par la méthode de Sandmeyer au moyen de la chlorotoluidine correspondante : il cristallise en aiguilles blanches fusibles à 48-48°,5.

L'*acide* fond à 199°.

L'*éther éthylique* $C^6H^3Cl(CH^3)(CO^2C^2H^5)$ est un liquide bouillant à 149-150°.

L'*amide* $C^6H^3Cl(CH^3)(COAzH^2)$ cristallise en lamelles nacrées.

AD. F.

Produits de réduction de l'acide oxytéréphtalique ; A. BAEYER et F. TUTEIN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2178-2189). — *Acides téréphtalique et oxytéréphtalique.* — Le meilleur procédé de préparation de l'acide téréphtalique consiste à transformer la p.-toluidine en nitrile p.-toluique par la méthode de Sandmeyer, à convertir ce nitrile en acide par les procédés habituels, enfin à oxyder l'acide p.-toluique par le permanganate de potassium.

On convertit l'acide téréphtalique en acide oxytéréphtalique par la méthode de Burkhardt (*Bull.* t. **29**, p. 56) ; il convient dans cette préparation de substituer l'acide sulfurique ordinaire à l'acide pyrosulfurique pour l'obtention du dérivé nitré.

Acide tétrahydro-oxytéréphtalique $C^8H^{10}O^5$. — On dissout l'acide oxytéréphtalique dans la quantité équivalente de soude, on ajoute au liquide 30 à 40 fois son poids d'eau et on l'abandonne jusqu'à commencement de congélation dans un mélange réfrigérant ; on ajoute alors de l'amalgame de sodium à 3 0/0 (20 fois le poids de l'acide), jusqu'à ce que la liqueur ait perdu toute fluorescence, et qu'une prise d'essai ne précipite plus par l'acide sulfurique. On filtre, on acidule par l'acide sulfurique dilué, et on

épuise par l'éther. Celui-ci abandonne par évaporation l'acide tétrahydro-oxytéréphtalique en cristaux peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther, les carbonates alcalins. Cet acide prend par le chlorure ferrique une coloration violacée. L'ébullition avec l'eau le décompose avec dégagement d'acide carbonique. On doit lui attribuer l'une des deux formules de structure suivantes :

$$\begin{array}{c} C.CO^2H \\ HO.C \diagup\!\!\!\!\diagup \quad \diagdown CH^2 \\ H^2C \quad\quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{c} CH.CO^2H \\ OC \diagup \quad \diagdown CH^2 \\ H^2C \quad\quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array}$$

L'*éther méthylique* se prépare en traitant par le gaz chlorhydrique une solution méthylique de l'acide ; on précipite par l'eau et on épuise par le chloroforme. Il cristallise en aiguilles groupées en étoiles ; sa solution se colore en violet par le chlorure ferrique. Il est soluble dans les carbonates alcalins, et les acides le précipitent de cette solution. Sa structure est la suivante :

$$\begin{array}{c} CH.CO^2CH^3 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO \\ H^2C \quad\quad CH^2 \\ CH.CO^2CH^3 \end{array}$$

Acide m.-cétohexahydrobenzoïque. — L'acide tétrahydro-oxytéréphtalique, soumis à l'ébullition avec l'eau ou à l'action d'une température de 115-120°, perd de l'acide carbonique, et se convertit en un sirop incristallisable, soluble dans l'eau, soluble dans l'éther, ayant pour formule :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown CO \\ H^2C \quad\quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array}$$

Le *sel de sodium* $C^7H^9O^3Na$ cristallise en fines aiguilles hygroscopiques.

L'*oxime*

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \diagup \quad \diagdown C.(AzOH) \\ H^2C \quad\quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array}$$

se prépare en traitant à chaud l'acide tétrahydro-oxytéréphtalique

par le chlorhydrate d'hydroxylamine. Elle forme de petits cristaux réguliers, incolores, fusibles avec décomposition à 170°.

La *phénylhydrazone*

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad C(Az^2H.C^6H^5) \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array}$$

s'obtient par un procédé analogue. C'est une poudre cristalline d'un jaune clair, fusible à 125°.

Soumise à l'ébullition avec un acide minéral, cette hydrazone perd une molécule d'ammoniaque : le liquide laisse déposer par le refroidissement des cristaux fusibles à 230° et constituent l'*acide tétrahydrocarbazol-carbonique*

$$\begin{array}{c} CH \qquad\qquad\qquad CH^2 \\ HC \quad C \;\; AzH - C \quad CH^2 \\ HC \quad C \text{———} C \quad CH^2 \\ CH \qquad\qquad\qquad CH.CO^2H \end{array}$$

Ce corps se détruit à une température élevée, avec production de vapeurs à odeur fécaloïde, qui rougissent un copeau de sapin humecté d'acide chlorhydrique.

Cyanhydrine de l'acide céto-hexahydrobenzoïque.

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ H^2C \quad C{<}^{OH}_{CAz} \\ H^2C \quad CH^2 \\ CH.CO^2H \end{array}$$

L'acide céto-hexahydrobenzoïque est trituré avec la quantité équivalente de cyanure de potassium en poudre; le mélange est ensuite humecté d'acide chlorhydrique fumant et abandonné à lui-même pendant 12 heures ; on reprend ensuite par l'eau et on épuise par l'éther : celui-ci abandonne par évaporation la cyanhydrine en cristaux clinorhombiques, fusibles à 130-140°.

Par saponification, cette cyanhydrine fournit un acide cristallin dont le sel d'argent répond à la formule $C^8H^{10}O^4Ag^2$.

Méthyl-oxytéréphtalate monométhylique

$$\begin{array}{c} C.CO^2H \\ HC \quad C.OCH^3 \\ HC \quad CH \\ C.CO^2CH^3 \end{array}$$

On l'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur une solution méthylique de méthyloxytéréphtalate de sodium. Il cristallise en prismes fusibles à 276-279°.

Acide benzyloxytéréphtalique

```
        C.CO²H
HC ╱  ╲ C.OCH².C⁶H⁵
HC ╲  ╱ CH
        C.CO²H
```

On chauffe à l'ébullition pendant 6 heures un mélange de chlorure de benzyle, d'alcool et de la combinaison sodique de l'oxytéréphtalate diméthylique. On obtient ainsi une huile incolore, constituant le benzyloxytéréphtalate diméthylique. Il ne reste plus qu'à saponifier par la potasse alcoolique pour obtenir l'acide, qui cristallise en fines aiguilles brillantes, fusibles à 230-240°.

AD. F.

Substitution de l'oxygène acétonique par le groupe azoïque Az^2 : **Th. CURTIUS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2161-2165). — L'hydrazine réagit sur les diacétones et sur les composés qui renferment un groupe carbonyle dans un noyau d'atomes de carbone, ou d'atomes de carbone et d'azote, en substituant le groupe hydrazoïque AzH-AzH à l'oxygène de chaque carbon yle

C'est ainsi que le benzile se transforme successivement en *hydrazobenzile* $C^6H^5\text{-}C(Az^2H^2)\text{-}CO\text{-}C^6H^5$, fusible à 151°, puis en *dihydrazobenzile* $C^6H^5\text{-}C(Az^2H^2)\text{-}C(Az^2H^2)\text{-}C^6H^5$, fusible à 147°; l'isatine donne l'hydrazo-isatine $C^6H^6\!\!<\!\!\begin{matrix}C(Az^2H^2\\ \\ Az\end{matrix}\!\!>\!C.OH$ fusible à 219°, etc.

Les composés ainsi formés sont incolores; il perdent par la distillation tout leur azote à l'état gazeux, à la manière des *aldazines*. (L'auteur désigne sous le nom d'aldazines les produits de condensation des aldéhydes avec l'hydrazine R.CH=Az·Az=CH.R). L'hydrazobenzile est ainsi converti en benzyl-phényl-cétone $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^5$; l'hydrazo-isatine, en oxindol

$$C^6H^4\!<\!\begin{matrix}CH^2\\AzH\end{matrix}\!>\!CO, \text{ etc.}$$

Traités en solution benzénique par l'oxyde mercurique, les composés hydrazoïques précédents ne se transforment pas en tétrazones; ils perdent simplement l'hydrogène du groupe hydrazoïque, et se

transforment ainsi en composés *cétazoïques*, caractérisés par le groupement fonctionnel $=C\langle{}^{Az}_{Az}$ (Az=Az).

Le *cétazobenzile* (ou cétazo-diphénylcétone) C^6H^5-C(Az²)-CO-C^6H^5 cristallise par évaporation de sa solution benzénique en grandes lamelles rectangulaires, brillantes, d'un rouge brique, fusibles avec décomposition à 63°, et détonant à une température un peu plus élevée. Il se décompose avec dégagement d'azote par les acides, l'iode, l'eau bouillante.

Le dihydrazobenzile et le dihydrazobiacétyle

$$CH^3\text{-}C(Az^2H^2)\text{-}C(Az^2H^2)\text{-}CH^3,$$

(fusible à 157°) ne se convertissent pas en composés dicétazoïques. Traités par l'oxyde de mercure, ils perdent leur azote et se transforment en hydrocarbures acétyléniques. Le dihydrazobenzile donne ainsi du tolane $C^6H^5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C^6H^5$.

Les acétones simples réagissent sur l'hydrazine pour fournir des *cétazines* $\frac{R}{R}{>}C\langle{}^{Az}_{Az}\rangle C{<}\frac{R}{R}$, distillables sans décomposition. Ainsi l'acétone ordinaire fournit la *diméthylcétazine* $\frac{CH^3}{CH^3}{>}C\langle{}^{Az}_{Az}\rangle C{<}\frac{CH^3}{CH^3}$ composé qui sera décrit dans un mémoire ultérieur. AD. F.

Sur les acides cymène-sulfoniques nitrés; G. ERRERA (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 533). — *Acide nitro-α-sulfonique* $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(SO^3H)_{(2)}(C^3H^7)_{(4)}(AzO^2)_{(6)}$. — On chauffe légèrement au bain-marie jusqu'à dissolution complète 100 grammes de cymène de camphre avec 3 volumes d'acide sulfurique concentré. Par le refroidissement il se forme deux couches : l'inférieure est constituée par de l'acide sulfurique aqueux, la supérieure renferme la presque totalité des dérivés sulfonés. On décante et on ajoute au liquide acide de la couche supérieure 58 grammes d'acide nitrique (D=1.51) dissous dans son volume d'acide sulfurique. La réaction est assez énergique et doit être modérée par un courant d'eau froide. On chauffe légèrement au bain-marie pour achever la nitration et on sature le liquide étendu d'eau par le carbonate de baryum. Le sel de baryum ainsi préparé est purifié par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante. Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes mamelonnées peu solubles dans l'eau et renfermant une molécule d'eau de cristallisation. *Le sel magnésien* très soluble renferme $5H^2O$. L'acide libre, obtenu par

le sel de baryum et l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une masse cristalline, déliquescente. Cet acide, ainsi que ses sels, chauffés vers 200° déflagrent en abandonnant un charbon spongieux ; cette réaction a lieu même en présence d'eau, de sorte qu'il n'est guère possible d'éliminer de la molécule le reste SO^3H.

Amide $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(SO^2AzH^2)_{(2)}(C^3H^7)_{(4)}(AzO^2)_{(6)}$. — Lamelles incolores, douées d'éclat argentin, presque insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, fusibles à 138-139°.

Acide amido-α-cymènesulfonique

$$C^6H^2(CH^3)_{(1)}(SO^3H)_{(2)}(C^3H^7)_{(4)}(AzH^2)_{(6)} + H^2O.$$

On l'obtient par réduction du dérivé nitré au moyen du sulfure d'ammonium. Il cristallise en prismes jaunâtres ne fondant pas sans décomposition. Les sels formés par cet acide sont très solubles et n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé.

Acide chloro-α-cymènesulfonique

$$C^6H^2CH^3_{(1)}SO^3H_{(2)}C^3H^7_{(4)}Cl_{(6)}.$$

S'obtient en remplaçant dans le corps précédent l'amidogène par le chlore au moyen de la réaction de Sandmeyer. Le sel de baryum de l'acide chloré cristallise en lamelles incolores renfermant $3H^2O$. On a obtenu d'une manière analogue l'acide bromé, dont le sel de baryum ne renferme qu'une molécule d'eau de cristallisation.

L'acide chlorocymène-sulfonique, chauffé en vase clos à 180° avec de l'acide chlorhydrique fumant, perd le reste SO^3H et fournit du chlorocymène, lequel, par oxydation au moyen d'acide nitrique, se transforme en acide métachloroparatoluique

$$C^6H^3(CH^3)_{(1)}(CO^2H)_{(4)}(Cl)_{(6)}.$$

Cette réaction détermine la formule de structure de l'acide cymène-nitrosulfonique. A. DE B.

Sur les cymènes nitrobromés et nitrochlorés ; M. FILETI et F. CROSA (*Gazz. chim. ital.*, t. **18**, p. 289.)

Nitrobromocymène du thymol

$$C^6H^2(C^3H^7)_{(1)}(Br)_{(2)}(AzO^2)_{(5)}(CH^3)_{(4)}.$$

Le cymène bromé (30 grammes), préparé au moyen du thymol, est versé rapidement dans 5 parties d'acide nitrique (D=1.48). Les deux liquides ne se mélangent pas ; on agite fréquemment et on verse dans l'eau ; l'huile est décantée, distillée, après lavage, au moyen d'un courant de vapeur d'eau et séchée dans le vide sur

l'acide sulfurique. On obtient ainsi une huile jaune, à odeur musquée, qui se décompose lorsqu'on la chauffe, avec dégagement de vapeurs nitreuses. L'acide nitrique D=1.39 l'oxyde à l'ébullition et la transforme en acide toluique bromonitré fusible à 199-200°.

Dinitrobromocymènes du thymol

$$C^6H(C^3H^7)_{(1)}(Br)_{(2)}(CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}(AzO^2).$$

On ajoute goutte à goutte 1 partie de cymène bromé à 5 parties d'acide nitrique (D=1.52) refroidi par de la glace. On verse le liquide dans l'eau, on lave et on fait cristalliser le produit dans l'alcool. Le corps obtenu est un mélange de deux isomères très difficiles à séparer. Seule une des deux modifications a été obtenue à l'état de pureté ; ce sont des aiguilles jaunâtres aplaties, fusibles à 125°-126°. L'autre isomère fond vers 94°.

Mononitrochlorocymène du thymol.

$$C^6H^2(C^3H^7)_{(1)}(Cl)_{(2)}(AzO^2)_{(5)}(CH^3)_{(4)}.$$

On le prépare comme le dérivé bromé correspondant. C'est un liquide jaune, stable à la lumière diffuse, doué d'une odeur musquée.

Dinitrochlorocymène du thymol

$$C^6H(C^3H^7)_{(1)}(Cl)_{(2)}(CH^3)_{(4)}(AzO^2)_{(5)}(AzO^2).$$

On obtient par nitration avancée du chlorocymène un mélange de deux isomères dinitrés, fusibles à 80-100°, qu'il n'a pas été possible de séparer. Le corps le moins fusible a été obtenu par Ladenburg et Engelbrecht par l'action de PCl^5 sur le thymol. Il fond à 100-101°.

Nitrobromocymène du cymène

$$C^6H^2(C^3H^7)_{(1)}(Br)_{(3)}(CH^3)_{(4)}(AzO^2).$$

On ajoute goutte à goutte le bromocymène du cymène (parapropylorthobromotoluène) à 5 parties d'acide nitrique (D=1.48) refroidi par de l'eau. On laisse les liquides en contact pendant 8-10 heures et on verse le tout dans l'eau. On lave au carbonate de sodium et on distille d'abord dans un courant de vapeur d'eau, puis sous pression réduite. On obtient un liquide rouge, bouillant à 210-211° sous la pression de 100 millimètres. Il bout en se décomposant à 289-291°. Son odeur est fortement musquée.

Dinitrobromocymène du cymène. — On obtient par l'action de l'acide nitrique (D=1.52) deux isomères ; l'un solide, fusible à 95-96°, l'autre liquide; ce dernier est d'un rouge foncé et n'a pas été obtenu à l'état pur.

Nitrochlorocymène du cymène

$$C^6H^2(C^3H^7)_{(1)}(Cl)_{(3)}(CH^3)_{(4)}(AzO^2).$$

Préparé comme le dérivé bromé correspondant, il forme un liquide rouge à odeur fortement musquée.

Dinitrochlorocymène du cymène. — En opérant comme pour le dérivé bromé, on obtient un isomère solide, qui cristallise en prismes d'un jaune clair, fusibles à 109-110° et un corps liquide doué d'une odeur d'amandes amères, qui n'a pu être obtenu à l'état pur. G. DE B.

Oxydation des dérivés chlorés et bromés du cymène, du thymol et du camphre; M. FILETI et F. CROSA (*Gazz. chim. ital.*, t. **18**, p. 298). — L'auteur a démontré dans une précédente étude que, par l'oxydation du cymène chloré et du cymène bromé du thymol par l'acide nitrique (D 1.20 à 1.39), on obtient de l'acide cuminique métachloré ou métabromé, de l'acide paratoluique orthochloré ou de l'acide nitrotoluique bromé et les dérivés chlorés ou bromés de l'acide téréphtalique.

Oxydation du bromocymène du cymène. — Le bromocymène bouillant à 234-235° (corr.) est oxydé avec rapidité par l'acide nitrique (D = 1.39). Il se forme de l'acide métabromotoluique sans traces d'acide bromotéréphtalique. Les résultats obtenus confirment ceux de Landolph.

Oxydation du chlorocymène du cymène. — Le chlorocymène bout à 216-218°; oxydé par l'acide nitrique (D = 1.29-1.39), il fournit, comme l'a indiqué Gerichten, de l'acide métachloroparatoluique, sans traces de dérivés de l'acide téréphtalique.

Oxydation du bromocymène du thymol. — Le produit principal d'oxydation est l'acide bromonitrotoluique

$$C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(Br)_{(2)}(AzO^2)_{(5)}(CH^3)_{(4)}.$$

On prépare plus avantageusement ce dernier en partant du cymène bromonitré, décrit dans le mémoire précédent. Les quantités à employer sont les suivantes : 10 grammes de cymène bromonitré, 150 grammes d'acide nitrique (D = 1.39). On fait bouillir pendant huit heures. On précipite par l'eau, on lave ensuite par le carbonate de sodium et par l'éther et on précipite la liqueur alcaline par HCl. Le produit est finalement purifié par cristallisation dans la benzine. Le *sel de calcium* de cet acide $(C^8H^5AzO^4Br)^2Ca + 5H^2O$ est peu soluble dans l'eau. Le *sel magnésien*

$$(C^8H^5AzO^4Br)^2Mg + 8H^2O,$$

cristallise en grandes lamelles d'un jaune paille; il est encore moins soluble dans l'eau que le précédent.

L'amalgame de sodium transforme l'acide bromonitrotoluique en acide métamidotoluique fusible à 164-165°, identique au corps décrit autrefois par Ahrens.

Acide orthoamidométanitroparatoluique

$$C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(AzH^2)_{(2)}(AzO^2)_{(5)}(CH^3)_{(4)}.$$

On chauffe pendant douze heures en vase clos à 180° l'acide bromonitrotoluique avec de l'ammoniaque alcoolique très concentrée; on filtre, on acidifie le liquide et on purifie le corps obtenu par cristallisation dans l'alcool aqueux. Cette substance cristallise en longues aiguilles soyeuses, jaunes, fusibles à 235-236°, très peu solubles dans l'eau. Elle renferme 1 molécule d'eau de cristallisation qui est éliminée en majeure partie à 120°.

Nitrométatoluidine $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(2)}(AzH^2)_{(5)}$. — Ce corps se forme en petite quantité dans l'action de l'ammoniaque sur l'acide amidonitrotoluique. On en obtient des quantités plus considérables en chauffant cet acide à 130-150°, pendant douze heures, avec de l'acide chlorhydrique fumant. On obtient la nitrotoluidine fusible à 133-134° et possédant les propriétés qui lui ont été assignées par Beilstein et Kuhlberg. Par réduction de cette nitramine par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient la paracrésylènediamine fusible à 64°, bouillant à 279-280°, décrite autrefois par Nietzki (*Bull.*, t. **29**, p. 264).

Acide orthobromométamidoparatoluique

$$C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(Br)_{(2)}(AzH^2)_{(5)}(CH^3)_{(4)}.$$

On chauffe pendant douze heures à 120° de l'acide bromonitrotoluique avec une dissolution alcoolique saturée de sulfure d'ammonium, ou bien on réduit par le sulfate ferreux une dissolution ammoniacale de l'acide; on filtre, on ajoute de l'acide acétique et on épuise par l'éther; on évapore et on purifie le résidu par cristallisation dans l'alcool ordinaire. On obtient ainsi des lamelles faiblement colorées, fusibles à 186-187°.

Acide p.-dibromoparatoluique $C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(Br)_{(2)}(Br)_{(5)}(CH^3)_{(4)}$. — On l'obtient en traitant le dérivé diazoïque du corps précédent par l'acide bromhydrique. Cristallisé dans la benzine, il se présente sous la forme de prismes ou d'aiguilles incolores, fusibles à 200-201°. Son éther éthylique cristallise en petites aiguilles incolores, fusibles à 49°. L'acide est identique au corps obtenu par Schultz par l'oxydation du paradibromoparaxylène.

Acide orthobromoparatoluique $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(Br)_{(2)}(CH^3)_{(4)}$. — Obtenu par la décomposition du dérivé diazoïque de l'acide amidé, il cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 140-141°.

Chlorocymène du thymol (parapropylmétachlorotoluène). — Ce corps, oxydé par l'acide nitrique, de 1.39 de densité, fournit un mélange de deux dinitrochlorocymènes et de l'acide chloronitrotoluique $C^6H^2(CO^2H)_{(1)}(Cl)_{(2)}(AzO^2)_{(5)}CH^3_{(4)}$, à côté de petites quantités d'acide téréphtalique chloré. Ce corps cristallise en aiguilles aplaties jaunâtres, fusibles à 180-181°. Le sel de Ba renferme 3,5 H^2O, le sel de Mg cristallise avec 8 H^2O.

Acide chlorotéréphtalique $C^6H^3Cl(CO^2H)^2$. — Pour l'obtenir pur on transforme le produit brut en éther méthylique, on saponifie ce dernier par les alcalis et on fait cristalliser dans l'alcool aqueux. On obtient ainsi une poudre blanche, formée d'aiguilles microscopiques, fusibles à 300°. — L'*éther méthylique* cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles blanches, fusibles à 59-60°.

G. DE B.

Action du formiate d'ammonium sur la désoxybenzoïne; R. LEUCKART et H. JANSSEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1409). — Lorsqu'on fait agir le formiate d'ammonium sur les composés aldéhydiques ou acétoniques de la série aromatique, l'oxyde de carbone naissant s'empare de l'oxygène, et il se forme une base par fixation des éléments de l'ammoniaque. Plus rarement, on observe des réductions complètes. Si on remplace les corps aromatiques par des dérivés de la série grasse, on obtient des produits de condensation du type de la pyridine. L'auteur étudie dans ce mémoire la diphényléthylamine symétrique $C^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CH{<}^{C^6H^5}_{AzH^2}$, que l'on obtient d'après la méthode suivante :

On chauffe pendant quatre à cinq heures à 220-230° 3 grammes de désoxybenzoïne $C^6H^5.CO.CH^2.C^6H^5$ avec 2 parties de formiate d'ammonium sec. Le dérivé formique obtenu est saponifié par la potasse alcoolique, et la base est entraînée par un courant de vapeur d'eau; elle passe difficilement à la distillation; on reprend par l'acide chlorhydrique le liquide distillé et on filtre à chaud; par le refroidissement, il se sépare le chlorhydrate, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On décompose le chlorhydrate par NaOH et on reprend par l'éther; la solution éthérée convenablement desséchée est soumise à la distillation; la diphényléthylamine bout à 309-310° sous la pression de 737 millimètres.

Elle est douée de propriétés basiques énergiques et absorbe l'acide carbonique de l'atmosphère. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles incolores; le *chloromercurate*, en lamelles; le *chloroplatinate* forme des lamelles d'un blanc jaune.

Le chlorhydrate, soumis à l'action du nitrite de sodium, subit la réaction générale des amines en donnant l'alcool correspondant $C^6H^5.CH^2.CH<^{OH}_{C^6H^5}$, l'hydrate de crésylène fusible à 62°.

Urée $CO<^{AzH.CH<^{C^6H^5}_{CH^2.C^6H^5}}_{AzH^2}$. — S'obtient par l'action de l'isocyanate de potassium sur le chlorhydrate de la base. Petites aiguilles fusibles à 98-99°.

Phénylurée $CO<^{AzH.CH<^{C^6H^5}_{CH^2.C^6H^5}}_{AzH.C^6H^5}$. — Obtenu en mélangeant de l'isocyanate de phényle avec une dissolution éthérée de diphényléthylamine. Aiguilles fusibles à 129°.

Phénylthio-urée $CS<^{AzH.CH<^{C^6H^5}_{CH^2.C^6H^5}}_{AzH.C^6H^5}$. — S'obtient au moyen de la base et du phénylsénévol. Lamelles fusibles à 170°.

Acétyldiphényléthylamine $C^6H^5.CH^2.CH<^{C^6H^5}_{AzH.CO.CH^3}$. — Longues aiguilles fusibles à 148°, obtenues avec l'amine et l'anhydride acétique.

Benzoyldiphényléthylamine $C^6H^5.CH^2.CH<^{C^6H^5}_{AzH.CO.C^6H^5}$. — Petites aiguilles fusibles à 177-178°.

Phényléthylamine C^6H^5-$CH<^{CH^3}_{AzH^2}$. — Ce corps s'obtient en faisant agir le formiate d'ammonium sur le méthylbenzoyle. Il jouit de propriétés analogues à celles du dérivé diphénylique.

G. DE B.

Le Gérant : G. MASSON.

...is. — Société d'imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 22.3 90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 7 MARS 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

Sont nommés membres de la Société :

MM. CHASSAING et BLANCHON-ALLEGRET.

M. MAQUENNE a étudié le mécanisme de la réduction de l'acide sulfureux par les acides inférieurs du phosphore. Il a reconnu que la réduction totale avec dépôt de soufre est précédée de la formation d'une quantité sensible d'acide hydrosulfureux dont on peut caractériser la présence au moyen des sels de cuivre, qui précipitent à froid de l'hydrure de cuivre, ou au moyen de la teinture d'indigo, qui est immédiatement décolorée.

La réaction, lente avec l'acide phosphoreux, est presque instantanée avec l'acide hypophosphoreux. Il suffit, pour la démontrer, de mélanger l'une à l'autre deux dissolutions, l'une d'acide hypophosphoreux, l'autre d'acide sulfureux, toutes deux colorées par de l'indigo, qui passent très rapidement du bleu au jaune clair.

M. A. COMBES, en traitant l'acétylacétone par le chlorure de sulfuryle, a obtenu une acétylacétone monochlorée, bouillant à 156°. Traitée par l'acétate de potassium en solution alcoolique, on obtient non pas une acétine, mais un composé $C^5H^8O^3$ dont la constitution paraît exprimée par la formule CH^3-CO-CH.OH-CO-CH^3. Ce composé réduit à froid le nitrate d'argent et le réactif cupropotassique et décompose les carbonates.

M. A. GORGEU fait connaître quelques-uns des phénomènes qu'il a observés en faisant agir l'eau oxygénée sur les composés oxygénés du manganèse. Il résulterait de ses recherches :

1° Que si le bioxyde de manganèse hydraté (acide manganeux) décompose immédiatement l'eau oxygénée, il est lui-même fortement réduit par ce dernier réactif ;

2° Que la tendance de l'eau oxygénée dans un milieu incapable de dissoudre l'oxyde manganeux est d'amener tous les suroxydes au degré d'oxydation correspondant au manganite saturé $MnO^2.2MnO$;

3° Que, dans un milieu capable de dissoudre l'oxyde manganeux, c'est-à-dire en présence d'un acide ou du chlorhydrate d'ammoniaque dissous et concentré, la réduction des suroxydes est conduite jusqu'au protoxyde, conformément sans doute à la loi thermochimique du « travail maximum » établie par M. Berthelot ;

4° Que le protoxyde de manganèse, précipité par la potasse ou l'ammoniaque, en présence d'un excès d'eau oxygénée, est transformé en un suroxyde dont la composition est peu éloignée de celle du manganite MnO^2MnO, suroxyde auquel l'action de l'air ou de l'eau aérée tend à amener le manganite $MnO^2.2MnO$.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 32. — Note sur une aldéhyde propionique bichlorée; par MM. W. SPRING et E. TART.

Dans son travail sur la réaction du brome avec les alcools, M. E. Hardy (1) a fait connaître un bromal propylique répondant à la formule $C^3H^3Br^3O$. A ce corps, qui se combine facilement avec l'alcool propylique ($C^3H^3Br^3O.C^3H^8O$), doit correspondre un chloral propylique comme l'alcoolate de chloral $C^2HCl^3O.C^2H^6O$, de M. Personne (2), correspond à l'alcoolate de bromal $C^2HBr^3O.C^2H^6O$. Cependant le chloral propylique n'a pas encore été préparé jusqu'à ce jour.

Au surplus, l'état de nos connaissances sur la série, dont le chloral serait le premier terme, est bien incomplet. Si nous ne nous trompons pas, on ne connaît encore que les trois termes : C^2HCl^3O ; $C^4H^5Cl^3O$; $C^6H^9Cl^3O$, et l'on ne sait rien sur la manière dont varient, dans cette série, les propriétés les plus intéressantes, par exemple le pouvoir anesthésique.

Désireux de combler cette lacune, autant que possible, nous avons fait une première tentative en vue d'obtenir le chloral propylique. De l'alcool propylique normal a été soumis à l'action du

(1) *Comptes rendus*, t. 79, p. 806; 1874.

(2) *Comptes rendus*, t. 69, p. 1363; 1869.

chlore dans les conditions prescrites pour la préparation du chloral proprement dit, au moyen de l'alcool éthylique. Nous n'avons toutefois pas obtenu, jusqu'à présent, un dérivé trichloré de l'aldéhyde propylique, mais un dérivé bichloré. Il nous sera permis de faire connaître cette première partie de notre travail, en attendant que nous ayons trouvé les véritables conditions à réaliser pour la formation du chloral propionique.

Le produit brut de la réaction d'un kilogramme d'alcool propylique avec le chlore a été lavé à l'eau, pour enlever la plus grande partie de l'acide chlorhydrique retenu en solution, puis agité avec du carbonate de calcium et enfin avec de l'acide sulfurique concentré.

Le liquide incolore qui, après repos, se sépare de l'acide sulfurique a été soumis à la distillation fractionnée.

Nous avons fini par recueillir une quantité notable de chlorure de propyle C^3H^7Cl, bouillant de 47 à 50°, et un produit passant, sans point fixe, de 120 à 150°. A une température plus élevée il se forme une masse noire abandonnant, par la distillation dans le vide, une certaine quantité de liquide bouillant, sous pression ordinaire, comme le précédent, et donnant bientôt des produits pyrogénés dont l'examen n'a pu être fait.

Le liquide passant de 120 à 150°, oléagineux, à odeur piquante, s'est divisé à la longue en deux parties ; l'une d'elles est restée liquide, mais l'autre était cristallisée en petites aiguilles incolores.

Ces aiguilles sont très solubles dans l'éther de pétrole, le chloroforme, l'éther, et un peu moins dans l'alcool. Elles sont insolubles dans l'eau. On purifie ce produit, le plus commodément, par des cristallisations successives dans l'alcool.

L'analyse démontre que ce corps est une aldéhyde propionique bichlorée ; en effet, l'analyse et le calcul donnent :

	Trouvé.		Calculé pour $C^3H^4Cl^2O$.
C	28.42		28.34
H	3.28		3.15
Cl	55.81		55.90
O	12.49	(diff.)	12.60
	100.00		99.99

Cette aldéhyde bichlorée fond à 111-112° (sans correction), mais le corps fondu reste liquide même à la température ordinaire. Il cristallise de nouveau au contact d'un cristal de même espèce. On doit conclure de là que le corps solide est un état polymérisé : si le

liquide obtenu par la distillation fractionnée correspond à $C^3H^4Cl^2O$, le corps cristallisé doit être représenté par $(C^3H^4Cl^2O)^n$.

Quand on chauffe le corps solide pendant longtemps, au bain-marie, c'est-à-dire au-dessous de son point de fusion, on observe qu'il se sublime lentement en longues aiguilles nacrées.

Nous avons à déterminer la structure moléculaire de ce corps.

A cet effet, le corps cristallisé a été traité par l'oxyde d'argent humide récemment précipité. Au-dessous de 100° il paraît ne pas y avoir de réaction; mais si l'on chauffe le mélange dans des tubes scellés, à 150-170°, il se forme lentement un miroir d'argent très brillant, à l'intérieur des tubes. Cette réduction du métal démontre le caractère aldéhydique de la substance.

Le contenu des tubes a été épuisé par l'eau chaude et filtré. La masse restée sur le filtre est un mélange de chlorure d'argent, de *carbonate d'argent* et d'oxyde qui n'a pas réagi. Il donne une vive effervescence avec l'acide azotique; le gaz dégagé a été caractérisé au moyen d'eau de baryte.

Le liquide ayant passé par le filtre contient un sel d'argent, qui cristallise en paillettes par le refroidissement, après concentration. L'analyse démontre que ce sel est de l'*acétate d'argent*.

En effet, on a trouvé :

			Pour $C^2H^3AgO^2$.
C	14.56	au lieu de	14.37
H	1.95		1.80
Ag	64.18		64.67
O	19.31	(diff.)	19.16
	100.00		100.00

Ces faits s'expliquent très bien si l'on admet, pour l'aldéhyde bichlorée, la formule de structure :

$CH^3.CCl^2.COH$ (ou aldéhyde αα-chloropropionique),

car la réaction de l'oxyde d'argent peut s'exprimer alors par les relations :

1° $CH^3.CCl^2.COH + Ag^2O = CH^3.CCl^2.CO^2H + Ag^2$,

2° $2CH^3.CCl^2.CO^2H + Ag^2O = 2CH^3.CCl^2.CO^2Ag + H^2O$,

3° $CH^3.CCl^2.CO^2Ag + Ag^2O = CH^3.CO.CO^2Ag + 2AgCl$,

4° $CH^3.CO.CO^2Ag + Ag^2O = CH^3.CO^2Ag + Ag^2CO^3$.

D'après cela, la substance que nous avons obtenue (acétate) serait isomère avec l'aldéhyde αβ-dichloropropionique obtenu

par Aronstein (1) dans la réaction du chlore sur l'acroléine : $CH^2Cl.CHCl.COH$, qui est un liquide épais bouillant à 150-155° et qui jouit aussi de la propriété de passer à l'état solide à la suite d'une polymérisation.

Comme contrôle, nous avons traité l'aldéhyde 2α-chloropropionique par de l'hydrogène naissant, produit par l'action du zinc en poudre par l'acide acétique. Nous avons pu reformer facilement de l'alcool propylique. Il ne peut donc rester de doute sur la nature chimique de cette substance.

Revenons au liquide dans lequel se sont formés les cristaux d'aldéhyde bichlorée. Après séparation des cristaux, on l'a soumis de nouveau à la distillation fractionnée. On n'a recueilli que des dérivés plus ou moins chlorés du chlorure de propyle, ne renfermant presque plus de combinaison oxygénée : la somme des poids du C, de H et de Cl trouvés dans l'analyse de ces produits égalait à environ 1 0/0 près le poids de la prise d'essai. Ces dérivés chlorés n'ayant pas d'importance spéciale pour notre sujet, nous n'en avons pas approfondi l'examen. Nous dirons seulement qu'ils étaient formés, pour la plus grande partie, par un dérivé trichloré $C^3H^5Cl^3$, donnant du propionate d'argent quand il est chauffé avec Ag^2O. Sa structure est donc sans doute celle-ci :

$$CH^3.CH^2.CCl^3.$$

En résumé, par réaction directe avec le chlore, l'alcool propylique ne fournit qu'un dérivé bichloré de l'aldéhyde propionique, accompagné de produits secondaires. L'introduction d'un troisième atome de chlore dans la molécule d'aldéhyde bichlorée demande, sans doute, des conditions spéciales pour se produire.

Nous espérons être en état de communiquer bientôt à la Société chimique le résultat des recherches que nous entreprenons maintenant sur ce point.

N° 88. — Recherches thermochimiques sur la soie; par M. Léo VIGNON.

On sait que la soie possède, pour une foule de substances, un pouvoir absorbant considérable : c'est en utilisant cette propriété que l'industrie peut effectuer la *teinture* de la soie, et préparer par le tissage ces étoffes merveilleuses qui réalisent de si beaux effets décoratifs.

Quoiqu'on ait poussé très loin l'utilisation technique du pouvoir

(1) *Annalen der Chemie*, suppl., t. 3, p. 190.

absorbant de la soie, l'étude scientifique de cette propriété est encore peu avancée.

Il pouvait être intéressant de reprendre cette question par la méthode thermochimique; j'ai entrepris de rechercher si le pouvoir absorbant de la soie, grège ou décreusée, en se manifestant dans le calorimètre vis-à-vis de différents réactifs possédant des fonctions chimiques déterminées, donnait lieu à des phénomènes thermiques mesurables. Les résultats obtenus m'ont paru dignes d'être présentés à la Société chimique.

La commission administrative du laboratoire d'études de la soie, fondée par la chambre de commerce de Lyon, a bien voulu mettre à ma disposition, avec une libéralité à laquelle je suis heureux de rendre publiquement hommage, les matières nécessaires à ces recherches. Leur préparation a été réalisée par les soins de M. Dusuzeau, le distingué directeur du laboratoire d'études de la soie.

Les échantillons de soie sur lesquels j'ai opéré provenaient du dévidage à l'eau distillée d'un lot de cocons parfaitement homogène. Les éléments caractéristiques relatifs aux cocons et à la soie grège obtenus ont été déterminés par le laboratoire d'études de la soie. Je les résume ici :

Renseignements sur les cocons.

Race	Var
Provenance	Meyzieu (Isère)
Récolte	1889
État des cocons	Très sec
Nombre des cocons au kilogramme	1370

Produits des cocons.

Poids net à filer	$0^{kg},1000$
Soie grège	0,0312
Frisons	0,0063
Bassinés	0,0013
Couleur de la grège	Jaune terne
Toucher	Ferme
Duvet	Sans duvet

Titrages de la grège.

Poids moyen décimal sur 500 mètres	$0^{gr},745$
(20 épreuves : $0,700^{6}$; $0,750^{10}$; $0,800^{4}$)	
Ténacité moyenne	50^{gr}
(10 épreuves : 40^{2}; 45^{2}; 50^{2}; 55^{2}; 60^{2})	
Élasticité moyenne 0/0	20.7
(10 épreuves : 19^{2}; 20^{3}; 21^{2}; 22^{2}; 23)	

Notes sur le dévidage.

Asple	Périmètre 1.65 Vitesse 79 tours
Eau de bassine	Eau distillée à 90°
Mode de filature	Chambon
Grège filée	A 415 cocons

Avec cette soie, on a préparé 16 flottes, dont les poids étaient compris entre 9 et 15 grammes. La moitié de ces flottes a été conservée à l'état grège; l'autre moitié a été soumise à un décreusage au savon. Enfin, chacune des flottes, appartenant aux deux lots de soie grège et de soie décreusée, a été conditionnée pour déterminer le poids absolu.

Les tableaux suivants indiquent les poids qui ont été constatés :

Soie grège.

	Poids conditionné.
	gr
Flotte n° 1	9,030
— n° 2	14,900
— n° 3	11,375
— n° 4	10,558
— n° 5	9,325
— n° 6	9,630
— n° 7	9,355
— n° 8	9,520

Soie décreusée.

	Poids absolus de la grège.	Poids absolus de la soie décreusée.	Perte pour 100.
	gr	gr	
Flotte n° 9	9,302	7,145	23.19
— n° 10	13,185	10,130	23.17
— n° 11	11,370	8,830	22.34
— n° 12	9,782	7,527	23.05
— n° 13	8,937	6,905	22.73
— n° 14	9,395	7,240	22.94
— n° 15	9,540	7,350	22.95
— n° 16	8,255	6,397	22.51

Ces flottes de soie ont été exposées pendant un temps suffisant à l'air libre dans un laboratoire spécial, pour qu'elles se mettent en équilibre de température, et récupèrent leur proportion normale d'humidité; puis on a immergé chacune d'elles dans une série de dissolutions placées dans le calorimètre.

Pour chaque expérience, on opérait sur une flotte de soie grège

ou décreusée, qui était plongée dans 500 centimètres cubes des liquides suivants :

Eau distillée,
Potasse normale ($KOH = 1$ litre),
Soude normale ($NaOH = 1$ litre),
Ammoniaque normale ($AzH^3 = 1$ litre),
Acide sulfurique ($0,5SO^4H^2 = 1$ litre),
Acide chlorhydrique ($HCl = 1$ litre),
Acide nitrique ($AzO^3H = 1$ litre),
Chlorure de potassium ($KCl = 1$ litre).

Dans les déterminations effectuées, on a constaté qu'il y avait toujours dégagement de chaleur; si on a la précaution d'agiter, les phénomènes thermiques sont très nets. Ils cessent en moyenne au bout de neuf minutes pour la soie grège, et après cinq minutes pour la soie décreusée.

En opérant sur des flottes de soie pesant de 9 à 15 grammes, immergées dans 500 centimètres cubes des différents réactifs employés, on observe, vers 12°, des élévations de température qui ont varié de 0°,2 à 0°,32.

Les dégagements de chaleur observés ont été rapportés à 100 grammes de soie grège ou décreusée. Ils ont été calculés également pour la formule $C^{141}H^{222}Az^{48}O^{56}$ (1). Voici les résultats :

Quantités de chaleur dégagées en calories, vers 12°, par le contact de la soie du Bombyx mori (grège ou décreusée) avec différents réactifs.

RÉACTIFS.	SOIE GRÈGE		SOIE DÉCREUSÉE	
	pour 100 grammes.	pour $C^{141}H^{222}Az^{48}O^{56}$ en grammes.	pour 100 grammes.	pour $C^{141}H^{222}Az^{48}O^{56}$ en grammes.
Eau	0.10	3.50	0.15	5.20
Potasse normale (*)	1.35	47.	1.30	45.25
Soude normale (*)	1.55	53.95	1.30	45.25
Ammoniaque normale (*)	0.65	22.65	0.50	17.40
Acide sulfurique normal	0.95	33.10	0.90	31.35
Acide chlorhydrique normal	0.95	33.10	0.90	31.35
Acide nitrique normal	0.90	31.35	0.85	29.60
Chlorure de potassium normal	0.20	6.95	0.10	3.50
Sommes	6.65		6.00	

(*) Les solutions alcalines en agissant sur la soie grège amènent une dissolution partielle du grès.

(1) SCHÜTZENBERGER, *Traité de Chimie générale*, t. 6, p. 169 ; 1890.

L'examen des chiffres de ce tableau permet d'établir un certain nombre de déductions.

1° Le pouvoir absorbant de la soie se manifeste dans le calorimètre avec des dégagements de chaleur nettement appréciables. Ces dégagements représentent, suivant les principes établis par M. Berthelot, la somme des travaux chimique et physique effectués par le contact de la soie avec les différents réactifs mis en expérience : leur mesure permet donc d'instituer une nouvelle méthode d'étude pour les phénomènes d'absorption relatifs à la soie et à tous les textiles en général. Il est à prévoir que l'application de cette méthode permettra d'augmenter nos connaissances sur la théorie des phénomènes de teinture.

2° Les chiffres obtenus, pour la soie grège, comme pour la soie décreusée, si l'on tient compte du degré d'approximation que permet d'atteindre la méthode thermochimique, présentent entre eux les mêmes rapports. Le grès de soie et la fibroïne appartiennent donc au même type chimique; ils manifestent les mêmes fonctions, l'intensité de ces fonctions se trouvant entre elles dans des rapports sensiblement constants.

3° Les fonctions chimiques du grès de soie ont plus d'intensité que celles de la fibroïne. On a, en effet, pour la somme des dégagements de chaleur :

	cal
Soie grège	6,65
Soie décreusée	6,00

Si l'on admet que le grès et la fibroïne, ainsi que le montre l'examen microscopique, sont simplement juxtaposés sans combinaison, on pourra calculer la somme des dégagements relatifs à chacune de ces substances.

La perte moyenne de la soie grège, par le décreusage, s'est élevée à 22,94 0/0.

On peut donc poser :

$$\text{soie grège} = \text{fibroïne} \times 0,7706 + \text{grès} \times 0,2294.$$

En appelant x les dégagements de chaleur donnés par 100 grammes de grès, on aura

$$x \times 0,2294 + 6 \times 0,7706 = 6^{\text{cal}},65$$

d'où

$$x = \frac{6,65 - 6 \times 0,7706}{0,2294}.$$

$$x = 8^{\text{cal}},84.$$

Le rapport des intensités relatives des fonctions chimiques dans

le grès et la fibroïne peut être mesuré par l'expression

Grès..............................	8,84	1,47
Fibroïne..............................	6,00	

4° La soie grège ou décreusée manifeste des dégagements de chaleur plus intenses avec les acides et les bases qu'avec les sels neutres; la fibroïne et le grès semblent donc posséder des fonctions basiques et acides nettement accusées. En même temps, elle présente des facultés absorbantes par rapport aux sels neutres; cette dernière propriété serait assimilable au pouvoir dissolvant que les liquides exercent sur les substances solubles.

N° 34. — De l'emploi des tannins comme agents désincrustants dans les chaudières à vapeur; par **M. Léo VIGNON.**

On connaît toute l'importance technique du bon fonctionnement des chaudières à vapeur. L'état des dépôts, laissés par suite de l'évaporation de l'eau dans ces appareils, constitue un des éléments de cette question. Suivant, en effet, que ces dépôts sont formés de boues faciles à enlever, ou, au contraire, qu'ils adhèrent aux tôles sous forme d'enduits durs, d'*incrustations* qui ne peuvent être enlevées que par un *piquage du marteau*, il est permis de dire que le rendement économique de la chaudière, sa durée et la sécurité de son fonctionnement diffèrent dans de larges proportions.

Je n'ai pas à rappeler ici les dangers des incrustations. De nombreux moyens ont été proposés pour les faire disparaître. On appelle *désincrustants* les substances chimiques qui, par leur action, doivent changer l'état physique des dépôts, et, de cristallins qu'ils étaient, les rendre pulvérulents. Il faut bien dire que la plupart des désincrustants sont inefficaces; le principe même de leur action est erroné. On ne peut prétendre, en effet, appliquer une solution unique à des problèmes différents, désincruster les chaudières alimentées par des eaux de compositions variées et diverses, par une même substance désincrustante employée dans les mêmes proportions.

Quelques désincrustants même n'exercent leur prétendue action préservatrice qu'aux dépens de la durée des chaudières soumises à leur régime.

Ayant été amené à examiner un certain nombre de mélanges vendus comme agents désincrustants, j'ai constaté qu'ils étaient fréquemment composés de tannin et de carbonate de sodium en solution aqueuse.

L'un d'eux notamment présentait la composition suivante :

Extrait de sumac 30°	260cc
Carbonate de sodium sec	106gr
(Eau pour faire un volume total d'un litre.)	

Parfois l'extrait de sumac est remplacé par l'extrait de châtaignier.

En réalité, on ne conçoit pas quel rôle peuvent jouer les tannins dans la désincrustation des chaudières à vapeur; mais, en examinant la question sous toutes ses faces, il semble que les tannins, par leur coloration, la proportion des matières extractives qu'ils renferment, soient uniquement employés à masquer la substance active; ils doivent compliquer l'analyse chimique de la substance désincrustante, et dérouter le chimiste assez audacieux pour vouloir pénétrer ses secrets.

Or, il ne paraît pas, au point de vue chimique, que l'action du tannin puisse s'exercer impunément, sur les tôles de chaudière, sans amener une lente corrosion. Si le tannin est libre, la fonction acide qu'il possède pourra amener la dissolution plus ou moins rapide d'une certaine quantité de fer. En présence du carbonate de sodium en excès, il est à craindre que le tannin n'absorbe l'oxygène et ne facilite en même temps l'oxydation du métal.

Guidé par des idées préconçues, j'ai fait un certain nombre d'expériences.

Cinq lames de tôle de fer, bien décapées, mesurant 0m,15 de longueur, 0m,05 de largeur, 0m,002 d'épaisseur, ont été pesées :

N° 1	100gr,420
N° 2	94,450
N° 3	98,250
N° 4	103,450
N° 5	98,600

D'autre part, on a préparé dans quatre capsules en porcelaine les bains suivants :

N° 1. Eau du Rhône	1,500cc
N° 2. Extrait de sumac 30°	35
(Eau pour faire 1,500cc.)	
N° 3. CO^3Na^2	15gr
(Eau pour faire 1,500cc.)	
N° 4. Extrait de sumac 30°	35cc
CO^3Na^2	15gr
(Eau pour faire 1,500cc.)	

La solution 2 rougit le papier de tournesol, la solution 4 possède une réaction alcaline.

Une lame de fer a été conservée comme témoin; les quatre autres ont été immergées dans les bains 1, 2, 3, 4, puis ceux-ci ont été portés à l'ébullition, en remplaçant l'eau évaporée par de l'eau distillée, pendant quatre périodes successives de deux heures. Au total, chaque lame a été soumise à l'action d'un bain déterminé, à l'ébullition, pendant huit heures.

Au bout de ce temps, les bains étant refroidis, on a observé les résultats suivants :

Expérience I (eau du Rhône). — La tôle est très légèrement rouillée; le bain renferme un dépôt de carbonate de calcium, souillé d'un peu d'oxyde de fer.

Expérience II (extrait de sumac). — La tôle est recouverte d'un enduit noirâtre possédant les caractères du tannate de fer. Le bain présente une couleur noir foncé.

Expérience III (carbonate de sodium). — La tôle n'a aucune trace de rouille. Le bain présente un faible dépôt de carbonate de calcium très blanc, sans aucune trace d'oxyde de fer.

Expérience IV (extrait de sumac, carbonate de sodium). — Tôle couverte d'un enduit léger de tannate de fer, bain très noir.

Les quatre lames de fer et la lame témoin ont été lavées, brossées, frottées avec du sable fin; puis, après les avoir soumises à la dessiccation, on les a pesées.

Le tableau suivant permet de comparer les poids obtenus avec les poids primitifs :

	Poids avant l'expérience.	Poids après l'expérience.	Perte.
N° 1. Eau du Rhône	100,420	100,370	0,050
N° 2. Extrait de sumac	94,450	93,507	0,943
N° 3. Carbonate de sodium	98,250	98,245	0,005
N° 4. Sumac, carbonate de sodium	103,450	103,070	0,380
N° 5. Témoin	98,600	98,590	0,010

Ces résultats montrent avec la plus grande netteté :

1° Que les tannins libres attaquent les tôles de chaudière;

2° Que les tannins associés au carbonate de sodium en excès présentent les mêmes inconvénients ;

3° Que l'influence du carbonate de sodium est sensiblement nulle.

Ainsi donc, tous les désincrustants à base de tannin doivent être proscrits. Leur emploi est nuisible à la bonne conservation des tôles de chaudière.

L'usage du carbonate de sodium, au contraire, dans les proportions indiquées par l'analyse chimique, ne présente que des avantages.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 35. — Action de la chaux sur le raffinose; par M. L. LINDET.

Plusieurs auteurs, MM. Loiseau, Tollens et Rischbieth, etc., ont déjà montré que le raffinose pouvait, comme le saccharose, s'unir à la chaux. Au cours des études que je poursuis sur ce sucre, en recherchant une méthode de séparation du saccharose et du raffinose, basée sur les différences de propriétés qu'offrent leurs combinaisons calciques, il m'a été donné d'observer quelques faits intéressants.

I. — La combinaison qui résulte de l'union à froid du raffinose et de la chaux paraît être la seule qui puisse se former : 100 parties de raffinose absorbent de 10 à 11 parties de chaux, ce qui représente un peu plus de 2CaO pour $C^{36}H^{32}O^{32}.10HO$ (formule de M. Berthelot). La dissolution, même concentrée, de ce produit ne se trouble pas à l'ébullition, comme se troublerait une dissolution de sucrate de chaux.

II. — Une solution de raffinose, à une température déterminée 15°, absorbe une quantité de chaux d'autant plus grande, par rapport à un même poids de matière sucrée, que la solution est plus concentrée. Mais cette quantité de chaux est environ moitié plus petite que celle qui serait absorbée par une solution de saccharose de même concentration et à la même température. Ces faits se trouvent contrôlés par le tableau suivant :

Titre de la solution sucrée.	Quantité de CaO absorbée 0/0 de raffinose hydraté.	Quantité de CaO absorbée 0/0 de saccharose.
12 0/0	11.58	25.42
10 0/0	11.05	24.70
8 0/0	»	24.25
6 0/0	10.62	23.15
4 0/0	10.14	21.80

III.—Le raffinosate de chaux est, comme le sucrate, précipité par l'alcool, mais il est, dans ce véhicule, moins soluble que ce dernier.

Pour démontrer cette insolubilité relative du raffinose par rapport au sucrate de chaux, j'ai traité, par des solutions alcooliques de plus en plus faibles, un mélange des deux composés calcaires, obtenu en précipitant par la chaux, en présence de l'alcool, les

sucres contenus dans une mélasse de sucraterie. Ce mélange renfermait, à l'état de précipité calcaire, environ 14 de raffinose pour 86 de saccharose.

Les proportions de raffinosate et de sucrate qui, dans ces conditions, se dissolvent, ne sont pas les mêmes. Les alcools forts dissolvent un sucre calcaire où le saccharose prédomine, laissant à l'état insoluble un produit plus riche en raffinose que le produit qui entre en solution. Les alcools faibles, au contraire, enlèvent au mélange des deux composés calcaires un sucre où la proportion de raffinose est maxima.

Alcool.	Raffinose.	Saccharose.
50°	8.92	91.08
40°	9.62	90.38
30°	13.90	86.10
20°	15.80	84.20
10°	19.00	81.00
0°	20.30	79.70

De cette différence de solubilité, on conclut que l'on peut aisément enrichir en raffinose certains produits sucrés, et qu'en répétant plusieurs fois la même opération on peut extraire peut-être ce nouveau sucre des matières qui, comme les mélasses de sucraterie, en renferment de grandes quantités.

Si, par exemple, on sature de chaux une mélasse contenant du raffinose et du saccharose et si on y ajoute une faible quantité d'alcool, on obtient un précipité calcaire plus riche en raffinose que le produit primitif.

Si, après avoir additionné une mélasse d'alcool, en quantité telle que la mélasse représente une dissolution contenant 50 0/0 d'alcool, on précipite les sucres par des additions successives de chaux de façon à fractionner les produits, on reconnaît, comme l'indique le tableau suivant, que les premiers précipités calcaires contiennent une quantité de raffinose plus grande que les derniers.

	Raffinose.	Saccharose.
1re précipitation	20.0	80.0
2e précipitation	18.1	81.9
3e précipitation	15.8	84.2
4e précipitation	12.3	87.7

N° 36. — Recherche de l'acide benzoïque dans les substances alimentaires; par M. E. MOHLER.

L'acide benzoïque est quelquefois ajouté aux matières alimentaires, dans le but d'en empêcher la fermentation ou la putréfaction.

Comme il suffit de quelques dix-millièmes de ce corps ou de son sel de chaux pour produire le résultat voulu, le procédé de recherche ordinaire par précipitation à l'état de benzoate de fer est insuffisant.

Le procédé suivant, donnant une réaction colorée, toujours plus sensible que la formation d'un précipité, est tout à fait satisfaisant.

Voici comment on opère, par exemple, avec la bière :

On évapore au bain-marie 100 centimètres cubes de liquide jusqu'à consistance pâteuse (afin d'empêcher l'acide benzoïque d'être entraîné avec les vapeurs d'eau, on a eu soin d'alcaliniser le liquide avec quelques gouttes de solution de soude). On ajoute alors à l'extrait pâteux de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide ; on le mélange avec du sable lavé, puis on épuise le tout par environ 20 centimètres cubes d'éther ; on répète l'opération trois fois ; les liqueurs éthérées contenant en solution l'acide benzoïque sont réunies et abandonnées à l'évaporation spontanée.

Le résidu est arrosé avec 2 centimètres cubes d'acide sulfurique pur à 66° B. ; on chauffe à environ 240° jusqu'à dégagement abondant de vapeurs sulfuriques ; la masse se charbonne par la destruction des principes extractifs enlevés par l'éther ; on ajoute alors, par petites portions, quelques décigrammes de cristaux de nitrate de soude ; le liquide s'éclaircit et devient tout à fait incolore.

On laisse refroidir, puis on verse le liquide sulfurique dans un excès d'eau ammoniacale. Dans le cas de la présence d'acide benzoïque, on observera déjà une légère coloration jaune qui passera au rouge brun par addition d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque.

En opérant de la même façon sur quelques grammes d'acide benzoïque, épuisant après nitration le produit par l'éther et séparant l'acide benzoïque non attaqué, soit par sublimation, soit par entraînement à la vapeur d'eau, on obtient un produit cristallisé en lamelles jaunes fondant à 204° et identiques avec l'acide dimétadinitrobenzoïque

CO^2H

AzO^2 AzO^2

Lorsque l'on traite la solution ammoniacale de cet acide par l'hydrogène sulfuré ou par le sulfhydrate d'ammoniaque, il se développe une belle coloration rouge brun, due à la formation par

réduction d'abord du métanitrométamidobenzoate d'ammonium, puis en dernier lieu du dimétadiamidobenzoate d'ammonium

$$C_6H_3(CO^2\text{-}AzH^4)(AzO^2)(AzH^2) \qquad C_6H_3(CO^2\text{-}AzH^4)(AzH^2)(AzH^2)$$

(Travail fait au laboratoire municipal.)

N° 37. — Sur quelques dérivés de l'érythrite ; par MM. E. GRIMAUX et Ch. CLOEZ.

HYDROFURFURANE. — Parmi les nombreux produits qu'Henninger a dérivés de l'érythrite dans ses belles recherches sur l'action réductrice de l'acide formique, l'un d'eux, l'hydrofurfurane C^4H^6O, présente un intérêt particulier en raison de ses relations avec le furfurane. La constitution de ce corps n'est pas encore établie, et l'on ne sait pas exactement par quel mécanisme il dérive de l'érythrite ; ce sont ces deux points que nous avons cherché à élucider par des transformations de l'hydrofurfurane.

On a représenté l'hydrofurfurane par les formules

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH \diagdown \\ | \quad\quad >O \\ CH^2 \diagup \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} CH^2 \text{---} CH \\ | \quad\quad \| \\ CH^2 \diagdown \;\; \diagup CH \\ O \end{array}$$

mais aucune d'elles ne concorde ni avec l'origine, ni avec les propriétés de l'hydrofurfurane. Celui-ci, en effet, qui dérive de la monoformine de l'érythrite par perte de CO^2 et H^2O, ne s'unit à 200° ni avec l'eau, ni avec l'anhydride acétique, et, par l'action du perchlorure de phosphore, se transforme en furfurane.

Les faits connus nous portent plutôt à représenter l'hydrofurfurane par la formule

$$\begin{array}{c} CH \text{===} CH \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \diagdown \;\; \diagup CH^2 \\ O \end{array}$$

Si elle est exacte, le produit d'addition dibromé serait

$$\begin{array}{c} CHBr \text{---} CHBr \\ | \quad\quad | \\ CH^2 \diagdown \;\; \diagup CH^2 \\ O \end{array}$$

constituerait l'éther dibromhydrique de l'érythrane. Comme

celle-ci, par l'action de l'acide chlorhydrique, se convertit en dichlorhydrine de l'érythrite, le bromure d'hydrofurfurane devrait, avec l'acide bromhydrique, donner le tétrabromure d'érythrène

$$\begin{array}{c}CH(OH)-CH(OH)\\ CH^2\quad CH^2\\ \diagdown O \diagup\end{array} + 2HCl = \begin{array}{c}CH(OH)-CH(OH)\\ | \qquad\quad |\\ CH^2Cl \quad CH^2Cl\end{array} + H^2O$$

Érythrane. Dichlorhydrine de l'érythrite.

$$\begin{array}{c}CHBr-CHBr\\ CH^2\quad CH^2\\ \diagdown O \diagup\end{array} + 2HBr = \begin{array}{c}CHBr-CHBr\\ | \qquad\quad |\\ CH^2Br \quad CH^2Br\end{array} + H^2O$$

Bromure d'hydrofurfurane. Tétrabromure d'érythrène.

L'expérience a confirmé cette prévision ; on a préparé du bromure d'hydrofurfurane suivant les indications d'Henninger, et on l'a chauffé avec un excès d'acide bromhydrique fumant, en tubes scellés, pendant six heures, à la température de 110°. Le produit solide de la réaction a été repris par l'alcool bouillant; il s'est déposé par refroidissement des cristaux présentant l'aspect, le point de fusion (115°) et la solubilité dans l'alcool du tétrabromure d'érythrène $C^4H^6Br^4$.

Substance		0,2222
AgBr		0,4432
	Trouvé.	Calculé.
Brome 0/0	84.87	85.56

La formule que nous proposons pour l'hydrofurfurane est confirmée par une autre réaction, son obtention au moyen de l'érythrane $C^4H^8O^3$. Celle-ci étant représentée par la formule

$$\begin{array}{c}CH(OH)-CH(OH)\\ CH^2\quad CH^2\\ \diagdown O \diagup\end{array}$$

nous avons pensé qu'elle se comporterait avec l'acide formique comme un glycol, pour perdre ses deux groupes OH et donner l'hydrofurfurane. C'est, en effet, ce que nous avons observé.

L'érythrane, préparée suivant les indications d'Henninger, a été chauffée au réfrigérant ascendant pendant six heures avec de l'acide formique cristallisable (érythrane, 10 gr. ; ac. formique, 25 gr.), puis le mélange a été distillé à feu nu : le produit, ayant été distillé de nouveau, a fourni avant 100° un liquide n'ayant pas encore un point d'ébullition constant et qui paraissait être l'hydrofurfu-

rane. Pour l'identifier avec celui-ci, nous l'avons additionné de brome et nous avons obtenu un corps bromé, distillant dans le vide à 110-115° sous 40 millimètres, cristallisant à basse température et fusible entre 7 et 10°, comme le bromure d'hydrofurfurane auquel nous l'avons comparé. Nous avons confirmé l'identité de ce corps avec le bromure d'hydrofurfurane par un dosage de brome.

Substance	0,2104	
AgBr	0,3597	
	Trouvé.	Calculé.
Brome 0/0	69.44	69.56

Cette dernière expérience prouve que l'hydrofurfurane ne dérive pas directement de l'érythrite, mais de son anhydride, l'érythrane fonctionnant comme alcool diatomique. Pour l'obtenir, il est donc plus avantageux de préparer d'abord l'érythrane, puis de soumettre celle-ci à l'action réductrice de l'acide formique.

Les faits précédents nous semblent démontrer la constitution de l'hydrofurfurane ; la formule

```
CH═══CH
 |    |
CH²   CH²
  \  /
   O
```

s'accorde en outre avec la transformation de ce corps en iodure de butyle secondaire $CH^3-CH^2-CHI-CH^3$, réalisée par Henninger.

Bromhydrines de l'érythrite. — La théorie fait prévoir quatre dibromhydrines de l'érythrite $C^4H^8O^2Br^2$; nous avons obtenu l'une d'elles, le *bromure d'érythrol* $CH^2Br-CHBr-CH.OH-CH^2.OH$ en ajoutant une solution de brome dans le chloroforme à une solution chloroformique d'érythrol $CH^2{=}CH-CH.OH-CH^2.OH$, et abandonnant les solutions à l'évaporation spontanée. Le bromure d'érythrol se sépare en cristaux durs, volumineux, formés de tables hexagonales, très solubles dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, fondant à 81-82°.

Substance	0,1867	
AgBr	0,2843	
	Trouvé.	Calculé.
Brome 0/0	64.75	64.51

Une autre bromhydrine, qui paraît être

$$CH^2Br-CH.OH-CH.OH.CH^2Br,$$

a été obtenue par M. Champion dans l'action de l'acide bromhy-

drique sur l'érythrite. Nous avons préparé cette bromhydrine en chauffant l'érythrite avec dix fois son poids d'acide bromhydrique fumant à 100° pendant cent vingt heures, ou à 120° pendant dix-huit heures. Les matières renferment un produit noir, insoluble dans l'acide bromhydrique, qu'on sépare par filtration, et l'on distille la solution bromhydrique dans le vide. Le résidu est repris par le chloroforme, d'où la dibromhydine se sépare sous forme de petites tables nacrées, fusibles à 132° (Champion indique 135°).

Substance	0,222	
AgBr	0,3368	
	Trouvé.	Calculé.
Brome 0/0	64.54	64.51

Quant au résidu insoluble dans l'acide bromhydrique, il a été repris par l'alcool bouillant et a donné des cristaux peu solubles à froid, fondant à 114°, et qui présentent l'aspect du tétrabromure d'érythrène ; mais ce corps paraît renfermer un peu d'une tribromhydrine, car il fournit à l'analyse un peu moins de brome que n'en exige la formule du tétrabromure $C^4H^6Br^4$.

Les corps obtenus par Henninger dans la réduction de l'érythrite nous semblent donc devoir être représentés par les formules suivantes :

CH(OH)——CH(OH)
CH²   CH²
O
Érythrane.

CH═══CH
CH²   CH²
O
Hydrofurfurane.

CH^2
‖
CH
|
CH.OH
|
CH^2OH
Érythrol.

CH^2
‖
CH
|
CH
‖
CH^2
Érythrène.

N° 38. — Sur la dispersion des dissolutions aqueuses ; par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

Nous avons appliqué à l'étude de la dispersion dans les dissolutions aqueuses la méthode décrite par nous dans un précédent mémoire [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **3**, p. 255], et bien que nos recherches sur ce sujet ne soient pas encore terminées, nous désirons faire connaître quelques-uns des résultats obtenus.

I. — Nos observations ont porté sur un grand nombre de composés, parmi lesquels nous citerons : les chlorures de potassium et de sodium, le nitrate de plomb, les chlorure et bromure de baryum, l'iodure de cadmium, l'hydrate de chloral, le sucre, l'acide citrique, le chlorhydrate d'aniline.

Les dissolutions examinées ont été préparées en dissolvant un

poids variable de substances pures dans une quantité d'eau convenable, et étendant ensuite la liqueur de manière à former un litre. Les poids de matières dissoutes, qui figurent dans les tableaux ci-dessous, sont évalués à l'état anhydre, sauf pour l'hydrate de chloral, dans le poids duquel nous avons tenu compte d'une molécule d'eau.

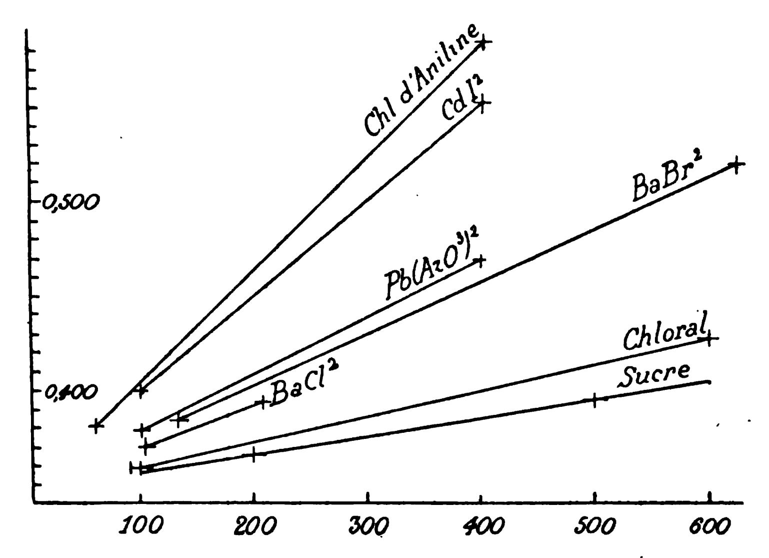
CORPS DISSOUS.	p.	t°.	b. Observé.	b. Calculé.
Azotate de plomb	100gr	12°5	0,378 *	»
	200	12,6	0,411	0,409
	300	10,1	0,440	0,440
	400	12,5	0,471 *	»
Bromure de baryum	133,8	8,7	0,384 *	»
	267,6	12,4	0,423	0,421
	445,9	12,3	0,472	0,471
	624,3	12,6	0,522 *	»
Chlorure de baryum	104	24,1	0,370 *	»
	156	24,8	0,382	0,332
	208	24,8	0,395 *	»
Iodure de cadmium	98,85	10,1	0,400 *	»
	197,7	10,2	0,453	0,453
	289,5	11,5	0,503 *	»
	400	10,8	0,568	0,563
Hydrate de chloral (1)	100	11,3	0,359 *	»
	200	11,7	0,372	0,373
	300	11,1	0,388	0,387
	400	11,3	0,401	0,401
	500	11,0	0,415	0,415
	600	11,5	0,429 *	»
Sucre	100	12,1	0,355	0,357
	200	11,2	0,367 *	»
	400	10,7	0,389	0,387
	500	12,4	0,397 *	»
	600	11,1	0,406	0,407
Acide citrique	91,4	10,7	0,359 *	»
	274,3	11,5	0,385	0,383
	365,7	10,8	0,398	0,397
	457,1	10,9	0,409 *	»
Chlorhydrate d'aniline	60	8,8	0,381 *	»
	80	9,2	0,390	0,393
	100	10,5	0,407	0,405
	200	10,4	0,464	0,464
	300	10,9	0,524	0,524
	400	10,3	0,585 *	»

(1) Les poids p représentent les quantités de $CCl^3.CHO.H^2O$ contenus dans un litre de la solution.

Si nous désignons par p le poids de matière solide, *anhydre*, contenu dans le litre de la solution, par t^{o} la température de l'expérience, et par B le pouvoir dispersif, défini dans un précédent mémoire, nos expériences se trouvent résumées dans le tableau précédent.

Pour étudier les variations du pouvoir dispersif en fonction de la concentration, nous avons construit des graphiques, en portant comme ordonnées les valeurs de B, et comme abscisses les quantités correspondantes de matières dissoutes. Nous avons remarqué immédiatement que les points ainsi obtenus se distribuaient sur des lignes droites.

La figure ci-dessous, dessinée à petite échelle, donne une idée de l'allure de ces lignes (1).



Les observations qui précèdent se rapportent à des dissolutions concentrées, la première des liqueurs étudiées renfermant environ 100 grammes de substance au litre, la dernière étant presque saturée. On voit qu'entre ces limites l'accroissement du pouvoir dispersif pour chaque dissolution est proportionnel à la quantité de substance dissoute, de sorte que les valeurs de B sont liées au poids p par une relation de la forme :

$$B = Kp + b \ (1).$$

(1) On n'a pas figuré sur ce dessin la droite de l'acide citrique, qui se confond très sensiblement avec celle de l'hydrate de chloral.

En prenant, pour calculer les équations des droites, les valeurs marquées d'un astérisque dans le tableau précédent, on obtient pour les autres valeurs de B les nombres qui figurent dans la dernière colonne du tableau. On voit que ces valeurs calculées diffèrent très peu des valeurs observées.

II. — Cette loi simple ne semble plus s'appliquer aux dissolutions diluées ; dans ce cas on a :

$$B = f(p),$$

et la forme de cette fonction, qui paraît assez compliquée, nous est encore inconnue ; les expériences qui suivent montrent, en effet, que les valeurs de B, calculées d'après l'équation (1), s'écartent notablement, pour les solutions diluées, des valeurs observées :

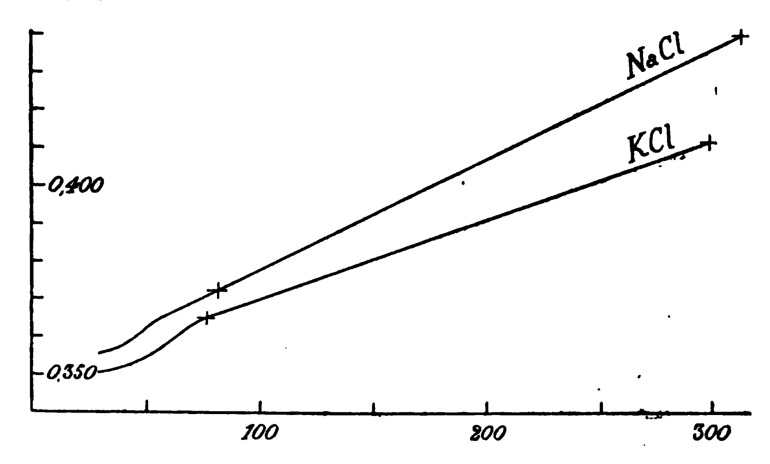
CORPS DISSOUS.	p.	t°.	b. Observé.	b. Calculé.
Chlorure de potassium	30 gr	23°8	0,351	0,355
	40	23,4	0,352	0,357
	50	23,2	0,354	0,360
	60	23,5	0,358	0,362
	74,5	23,5	0,365 *	»
	111,75	23,7	0,373	0,374
	149	23,7	0,380	0,380
	186,25	23,5	0,389	0,390
	298	23,8	0,414 *	»
Chlorure de sodium	30	23,5	0,356	0,358
	40	23,4	0,358	0,361
	50	23,5	0,363	0,364
	80	22,7	0,372 *	»
	100	23,1	0,379	0,378
	150	23,6	0,393	0,393
	200	24,2	0,408	0,408
	311,5	23,8	0,440 *	»

La figure ci-après, dessinée à petite échelle, met également ce fait en évidence.

III. — Nous reviendrons prochainement sur l'étude détaillée de ces dissolutions étendues. Nous présentons seulement quelques observations sur les résultats fournis par les dissolutions concentrées :

1° En résolvant les équations des différentes droites, on remarque que la moyenne des valeurs de *b*, c'est-à-dire l'ordonnée à

l'origine, est sensiblement égale à la valeur du pouvoir dispersif de l'eau.



On trouve, en effet :

Chlorure de potassium	$b = 0,348$
Chlorure de sodium	0,349
Nitrate de plomb	0,347
Chlorure de baryum	0,346
Bromure de baryum	0,346
Iodure de cadmium	0,346
Hydrate de chloral	0,345
Sucre	0,347
Acide citrique	0,346
Chlorhydrate d'aniline	0,345

La moyenne est :

$$b = 0,3465.$$

Or, l'expérience directe nous a fourni pour le pouvoir dispersif de l'eau les valeurs :

$$\text{à } 10°,9. \quad b = 0,3450$$

2° Il résulte des expériences précédentes, exécutées sur des matières très diverses, qu'*à partir d'une certaine concentration jusqu'à la limite de solubilité* l'excès du pouvoir dispersif B d'une solution sur le pouvoir dispersif b de l'eau est *proportionnel* à la quantité de matière dissoute. On a donc :

$$B - b = Kp,$$

K ayant pour chaque corps une valeur déterminée, qui devient une *caractéristique* de ce corps.

N° 39. — Remarque sur le pouvoir dispersif spécifique des dissolutions aqueuses; par MM. Ph. BARBIER et L. ROUX.

Dans la précédente note, nous avons montré que les pouvoirs dispersifs des dissolutions aqueuses croissent avec la concentration, et que cet accroissement est proportionnel à la quantité de substance solide contenue dans la dissolution.

D'autre part, les densités de ces dissolutions allant également en croissant, il nous a semblé intéressant d'étudier les variations du rapport $\frac{B}{d}$, que nous avons appelé *pouvoir dispersif spécifique*.

Les résultats de cette comparaison sont contenus dans le tableau ci-joint :

SUBSTANCES.	*p.*	*d.*	$\frac{B}{d}$.
Chlorure de potassium	gr 74,5	1,044	0,349
	186,25	1,108	0,352
	298,0	1,171	0,353
Chlorure de sodium	50	1,032	0,352
	80	1,050	0,355
	100	1,063	0,356
	150	1,095	0,359
	200	1,126	0,362
Nitrate de plomb	100	1,085	0,348
	200	1,168	0,350
	300	1,251	0,352
	400	1,333	0,354
Bromure de baryum	267,6	1,228	0,345
	445,9	1,378	0,342
	624,3	1,525	0,340
Hydrate de chloral	100	1,045	0,343
	200	1,090	0,342
	300	1,135	0,342
	400	1,179	0,341
	500	1,222	0,340
	600	1,265	0,340
Sucre	100	1,037	0,342
	200	1,077	0,341
	400	1,151	0,338

Il résulte de l'examen des nombres contenus dans ce tableau :

1° Que le pouvoir dispersif spécifique $\frac{B}{d}$ pour une substance déterminée varie très lentement avec la concentration. Cette variation est, suivant les cas, tantôt croissante, tantôt décroissante, mais toujours très faible.

2° Que sa valeur moyenne paraît être commune à toutes les substances que nous avons examinées.

Pour nous assurer de l'exactitude de cette dernière conclusion, nous avons fait une série de vérifications, en opérant sur un grand nombre de substances, aussi diverses que possible ; nous en donnons ici le tableau :

SUBSTANCES.	p.	d.	B.	$\frac{B}{d}$.
Sulfate de zinc.................	300 gr	1,286	0,389	0,302
Sulfate de manganèse............	300	1,260	0,390	0,310
Sulfate de magnésium............	200	1,194	0,374	0,314
Sulfate ferreux.................	150	1,140	0,373	0,327
Nitrate d'argent................	300	1,245	0,422	0,339
Acétate de potassium............	400	1,180	0,401	0,340
Chlorure de strontium...........	300	1,244	0,427	0,343
Acétate de sodium...............	120,6	1,061	0,371	0,349
Bromure de strontium............	300	1,249	0,444	0,355
Chlorure de magnésium...........	288,7	1,202	0,461	0,383
Chlorure de calcium.............	408	1,295	0,499	0,386
Urée............................	300	1,082	0,428	0,396
Chlorure d'ammonium.............	200	1,057	0,424	0,401

En résumé, on voit que, pour ces substances, qui donnent des solutions moyennement dispersives, la valeur du rapport $\frac{B}{d}$ est sensiblement constante et comprise entre 0,3 et 0,4.

Cependant, cette règle ne paraît pas s'appliquer aux substances donnant des solutions très dispersives. En effet, avec ces corps, on observe que le rapport $\frac{B}{d}$ varie sensiblement avec la concentration. C'est ce qui a lieu, par exemple, pour l'iodure de cadmium et le chlorhydrate d'aniline :

SUBSTANCES.	p.	d.	$\frac{B}{d}$.
Iodure de cadmium..............	98,85 gr	1,080	0,370
	197,7	1,162	0,389
	289,5	1,237	0,407
	400	1,328	0,427
Chlorhydrate d'aniline.........	100	1,021	0,399
	200	1,040	0,446
	400	1,076	0,544

Mais ces variations, néanmoins, ne sont pas suffisamment accentuées pour qu'on ne puisse admettre, comme première approximation, que le pouvoir dispersif spécifique $\frac{B}{d}$ des dissolutions est une quantité sensiblement constante.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie générale.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE ORGANIQUE.

Recherches sur quelques combinaisons du cyanure ferrique; C. RAMMELSBERG (*Journ. prakt. Ch.* (II), t. **29**, p. 455-465). — Le composé préparé par Gintl au moyen du ferricyanure de potassium et du nitrate de plomb, et mesuré par Zepharovich, n'est pas du ferricyanure de plomb; il a en réalité pour formule $3PbCy^2 + Fe^2Cy^6 + Pb(AzO^3)^2 + 12H^2O$.

Le composé obtenu par Gintl au moyen de l'acétate de plomb et du ferricyanure de potassium n'est pas une combinaison définie, mais bien un mélange des deux sels employés pour la préparation et qu'on peut séparer l'un de l'autre par cristallisation.

L'acide ferrocyanhydrique, neutralisé par l'eau de baryte, fournit du ferrocyanure de baryum; ce sel, chauffé avec de l'eau et un peu de brome, donne une liqueur brune qui fournit par évaporation des cristaux non mesurables ayant pour formule

$$3BaCy^2 + Fe^2Cy^2 + 2BaBr^2 + 20H^2O.$$

Enfin, on peut préparer l'acide ferricyanhydrique en décomposant le ferricyanure d'argent par l'acide chlorhydrique, d'après les indications de Schafarik (*Journ. prakt. Ch.* (1), t. **90**, p. 18).

AD. F.

Action des sulfocyanates métalliques et de la sulfo-urée sur l'éther chloracétylacétique; H. ZÜRCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 281 à 294). — MM. Hantzsch et Weber ont reconnu que l'action des sulfocyanates sur la chloracétone fournit la sulfocyanacétone, qui se trans-

forme très facilement en son isomère, l'oxyméthylthiazol. Par l'action des sulfocyanates sur le chloracétylacétate d'éthyle on obtient le *méthyloxythiazol-carbonate d'éthyle* (t. **49**, p. 570)

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5.C-S\diagdown \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad\quad \rangle C(OH). \\ \quad CH^3.C-Az\diagup\!\!\diagup \end{array}$$

L'auteur a recherché s'il ne se produit pas en premier lieu son isomère, le *sulfocyanacétylacétate d'éthyle*

$$CO^2C^2H^5.CH\begin{cases}CO.CH^3\\S.C\equiv Az\end{cases}.$$

Le produit obtenu, en remplaçant le sulfocyanate de potassium par celui de baryum, qui donne un meilleur rendement, est le même que celui décrit par MM. Hantzsch et Weber, c'est-à-dire des lamelles nacrées fusibles à 127-129°. Ce corps n'est pas modifié par l'acide chlorhydrique : il faut déjà en conclure que ce n'est pas une sulfocyanacétone, ces composés se transformant ainsi en oxythiazols. Ce n'est en outre pas une acétone, parce qu'il ne se combine pas à la phénylhydrazine.

Le méthyloxythiazol carbonate d'éthyle, qui constitue donc le produit en question, donne avec l'hydroxylamine, non une oxime, mais un produit complexe $C^{10}H^{10}O^5Az^4S^2$ que l'auteur représente par la formule de structure

$$\begin{array}{ccc} CO(AzHOH)\text{-}C - S & & S - C\text{-}CO(AzHOH) \\ \| \quad\quad | & & | \quad\quad \| \\ CH^3.C \quad\quad C\text{-}O\text{-}C & & C.CH^3 \\ \diagdown\!\!\diagup\!\!\diagup & & \diagdown\!\!\diagdown\!\!\diagup \\ Az & & Az \end{array}$$

Ce corps cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, noircissant à 180° et fondant à 215° avec effervescence.

L'éther méthyloxythiazol carbonique forme avec la soude un sel cristallin jaune, peu soluble dans l'eau froide, ayant pour composition $C^6H^8O^3AzSNa + C^7H^9O^3AzS$. La saponification de cet éther par la potasse alcoolique fournit l'acide *méthyloxythiazolcarbonique* $C^5H^5AzSO^3$, qui cristallise en cristaux brillants, fondant à 100° dans leur eau de cristallisation ; déshydratés à 100° (ils se subliment alors en partie), ils ne fondent plus à 200° mais se décomposent peu à peu. Soluble dans l'eau et dans l'alcool, il est à peine soluble dans l'éther. Son *sel ammoniacal* $C^5H^4(AzH^4)AzSO^3+5H^2O$ cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 220-225°. Sa solution est neutre et précipite les sels de calcium, baryum, plomb, argent, mercure ; les précipités métalliques noircissent à la longue.

Sulfo-urée et monochloracétylacétate d'étyle. — La réaction

entre ces produits a lieu à 90° avec énergie en donnant le chlorhydrate de l'*éther amidométhylthiazolcarbonique* :

$$CO^2C^2H^5.CHCl.CO.CH^3 + HAz{=}C<^{HS}_{AzH^2} = H^2O + \begin{array}{l} CO^2C^2H^5.C\text{——}S \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad | \\ CH^3.C\text{-}Az{=}C.AzH^2.HCl \end{array}$$

Le composé éthéré libre cristallise dans l'éther alcoolisé en aiguilles blanches, fusibles à 175°, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, l'éther, l'alcool et les acides minéraux. Saponifié par la potasse alcoolique, il donne l'acide correspondant $C^4H^6Az^2S.CO^2H$, poudre cristalline, très peu soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, soluble dans l'acide acétique et dans les acides minéraux, ainsi que dans les alcalis. Le *chloroplatinate* $(C^5H^6Az^2O^2S)^3(H^2PtCl^6)^2$ est en cristaux volumineux. Le sel d'argent $C^4H^6Az^2S.CO^2Ag$ est une poudre blanche insoluble dans l'eau.

La sulfo-urée ne réagit pas sur l'éther dichloracétylacétique. L'action du sulfocyanate de baryum sur cet éther dichloré est peu nette et fournit une poudre cristalline jaune, fusible entre 160 et 165°, qui paraît être l'*oxyde de l'éther sulfocyanacétylacétique*

$$\begin{array}{ccc} & CO.CH^3 & CO.CH^3 \\ & | & | \\ (AzCS)\text{-} & C\text{————} & O\text{-}C\text{-}(AzCS). \\ & | & | \\ & CO^2C^2H^5 & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

ED. W.

Sur les dérivés de l'alcool orthoamidobenzylique; H. G. SÖDERBAUM et O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1665). — I. *Action de l'anhydride acétique sur l'alcool orthoamidobenzylique.* — Suivant les conditions de l'expérience, on obtient des produits renfermant de 1 à 3 fois le radical acétyle. Ces corps jouissent de propriétés basiques et n'ont aucune tendance à subir des condensations intramoléculaires avec perte des éléments de l'eau.

Dérivé monoacétylé $C^6H^4<^{CH^2OH}_{AzH.CO.CH^3}$. — Aiguilles fusibles à 114°. Il est saponifié à froid et au bout d'un certain temps par l'acide chlorhydrique étendu. Il forme un chloroplatinate cristallisé en aiguilles jaunes aplaties.

Dérivé diacétylé $C^6H^4<^{CH^2O.CO.C}_{AzH.CO.CH^3}$.—S'obtient en chauffant pendant quelques instants l'alcool avec de l'anhydride acétique en excès. Il cristallise en aiguilles aplaties fusibles à 91°, très solubles dans la benzine. Digéré pendant quatre heures avec une petite

quantité d'acide chlorhydrique froid, il subit une saponification partielle et donne le corps $C^6H^4 < {CH^2OCOCH^3 \atop AzH^2}$, qui est une huile jaune incristallisable, isomère avec le dérivé monoacétylique décrit plus haut.

Le *chlorhydrate* $C^6H^4 < {CH^2OCOCH^3 \atop AzH^2 . HCl}$ cristallise en aiguilles, le chloroplatinate en lamelles.

Dérivé triacétylé $C^6H^4 < {CH^2OCOCH^3 \atop Az(COCH^3)^2}$. — On fait bouillir l'alcool pendant deux heures avec un excès d'anhydride acétique. Par élimination de l'excès d'anhydride, on obtient le dérivé triacétylé sous la forme d'une huile jaune incristallisable.

II. *Urées, thio-urées et leurs dérivés.* — *ω-Oxycrésylurée* $C^6H^4 < {CH^2OH \atop AzH . CO . AzH^2}$. — Lamelles ou prismes à point de fusion peu net, situé aux environs de 180°. Se prépare avec l'alcool o.-amido-benzylique, le cyanate de potassium et l'acide chlorhydrique par les méthodes usuelles.

Dioxycrésylurée $CO < {AzH . C^6H^4\text{-}CH^2OH \atop AzH . C^6H^4\text{-}CH^2OH}$. — S'obtient en chauffant à 180° le corps précédent, jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque; cristallise dans la benzine en fines aiguilles, fusibles à 108°.

Phéndihydro - acimiazine $C^6H^4 < {CH^2\text{-}AzH \atop AzH\text{-}CO}$ (CH²-AzH et AzH-CO reliés). — Cristallise en écailles brillantes, fusibles à 160°. Il se prépare par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'oxycrésylurée.

Le chlorhydrate et le chloroplatinate sont des sels bien cristallisés; ce dernier fond à 204-205° en se décomposant; il a pour formule $(C^8H^8Az^2O . HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$. Le *chloraurate* fond à 179°. Sa formule est $C^8H^8Az^2O . HClAuCl^3$.

ω-Oxycrésylphénylurée $C^6H^4 < {CH^2 . OH \atop AzH . CO . AzH . C^6H^5}$. — On traite l'alcool o.-amidobenzylique par l'isocyanate de phényle. Le corps obtenu cristallise dans l'acétone en fines aiguilles, fusibles à 191°.

Benzophényldihydro-acimiazine $C^6H^4 < {CH^2 . AzC^6H^5 \atop AzH . CO}$. — S'obtient par l'action de HCl sur le corps précédent. Aiguilles aplaties, fusibles à 143°.

Phénallyldihydrothiomiazine $C^6H^4 < {CH^2\text{-}Az\text{-}C^3H^5 \atop AzH\text{-}CS}$. — On chauffe

des dissolutions benzéniques d'alcool orthoamidobenzylique et d'allylsénévol. On obtient un corps qui cristallise dans l'alcool étendu en fines aiguilles enchevêtrées, fusibles à 90-91°.

ω-Oxycrésylphénylthio-urée $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2OH\\AzH.CS.AzH.C^6H^5\end{matrix}$. — On l'obtient par l'action du phénylsénévol sur l'alcool ortho-amidobenzylique. Il cristallise dans l'alcool en prismes incolores, fusibles à 136°.

Benzophényldihydrothiomiazine $C^6H^4\begin{matrix}\diagup CH^2.Az.C^6H^5\\ \quad | \\ \diagdown AzH.CS\end{matrix}$. — Le corps précédent, chauffé pendant dix minutes avec de l'acide chlorhydrique ordinaire, fournit aisément le produit de condensation. La base cristallise dans l'acétone bouillante en belles aiguilles, fusibles à 197°, insolubles dans la potasse caustique. Le *chloroplatinate* constitue une poudre orangée, formée de tables microscopiques, fusibles en se décomposant à 219°. Le chloraurate cristallise en aiguilles, fusibles à 197°. G. DE B.

Sur la bromuration de l'acide o.-acétylamidobenzoïque; H. ALT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1643). — Pour préparer l'acide acétylamidobenzoïque, on oxyde une dissolution étendue et bouillante d'acétylorthotoluidine par le permanganate de potassium. On ajoute le permanganate en poudre fine, par petites portions, jusqu'à coloration rouge persistante. L'acide obtenu $C^6H^4<\begin{matrix}CO^2H\\AzH.C^2H^3O\end{matrix}$ fond à 180°; traité par le brome en solution acétique ou simplement aqueuse, il fournit un dérivé bromé qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles fusibles à 215-216°, identiques avec l'acide bromé qui dérive du corps $C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(AzH)^2_{(2)}(Br)_{(5)}$, fusible à 211,5-212° (1). Cet acide forme un sel de baryum renfermant $4H^2O$. Sur ces 4 molécules d'eau de cristallisation, 3 sont éliminées facilement, la 4e ne se dégage qu'à la température de décomposition du produit. Les solutions du sel de baryum donnent avec les réactifs les réactions suivantes :

Acétate de cuivre	Précipité	floconneux	vert
Nitrate d'argent et de plomb	—	—	blanc
Chlorure mercurique	—	cristallin	blanc
— ferrique	—	floconneux	violet
Sulfate ferreux	—	—	jaune

G. DE B.

(1) L'auteur s'est assuré que le point de fusion indiqué pour ce corps par Hübner et Petermann (208°) était trop bas et dû à une impureté.

Sur les produits de condensation des carbodiimides aromatiques avec les orthodiamines; I. MOORE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1635). — MM. Dahm et Gasiorowski ont déjà étudié la condensation de l'orthotoluylènediamine avec la carbodiphénylimide (*Bull.*, t. **47**, p. 333); l'auteur a repris cette étude avec l'orthophénylènediamine.

Diphénylamidométhylène-orthophénylènodiamine

$$C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{AzH}{AzH}}{>}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{AzHC^6H^5}{AzHC^6H^5}}.$$

La carbodiphénylimide et l'orthophénylènediamine se combinent à molécules égales quand on les chauffe dans un ballon pendant quatre heures à 130-140°. La couleur de la masse fondue devient de plus en plus jaune, puis passe au brun. Il reste après le refroidissement une masse farineuse qui, au bout de quatre à cinq jours, finit par cristalliser et se laisse facilement pulvériser. Cette poudre se dissout dans la benzine bouillante; par refroidissement se déposent des cristaux colorés en brun, qui se décolorent mal par des cristallisations répétées dans la benzine. Le mieux est de précipiter la solution benzinique par l'éther de pétrole; il se sépare des aiguilles blanches, qui fondent à 159-160°. Ces cristaux ne tardent pas à se colorer en rouge par leur exposition à la lumière.

L'eau bouillante dissout des traces de cette substance; elle est peu soluble dans l'éther de pétrole, très soluble dans l'alcool et dans la benzine chaude. Cette tétramine distille au-dessus de 400°, presque sans résidu; la partie distillée se solidifie en donnant une masse vitreuse qu'on peut faire cristalliser dans la benzine et qui possède alors le même point de fusion. Cette tétramine jouit de propriétés basiques.

Son *chlorhydrate* a pour formule $2C^{19}H^{18}Az^4.3HCl$; il est en fines aiguilles, cristallisant facilement dans l'eau acidulée. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'eau acidulée.

Le *chloroplatinate* a pour formule $4C^{19}H^{18}Az^4.3H^2PtCl^6$. Il constitue des flocons jaunes amorphes.

Le *sulfate* $C^{19}H^{18}Az^4SO^4H^2$ est en petites aiguilles blanches. Il n'est presque pas soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, très peu dans l'éther, très soluble dans la benzine bouillante et dans l'alcool.

Dérivé dibenzoylé. — On chauffe la tétramine avec cinq fois son poids d'anhydride benzoïque pendant une heure et demie à 130-140°. Par refroidissement la masse, qui est devenue brune, cristal-

lise; après une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en petites tables blanches fondant à 164-165°.

Le dérivé dibenzoylé est peu soluble dans la benzine froide, assez soluble dans l'alcool, très soluble dans ces deux liquides chauds; il est presque insoluble dans l'éther ordinaire et dans l'éther de pétrole.

Dérivé tétrabenzoylé. — On chauffe la tétramine avec un grand excès d'anhydride benzoïque à 220°. On se débarrasse par la lessive de soude de l'anhydride benzoïque en excès et de l'acide benzoïque qui a pris naissance; puis on fait cristalliser dans la benzine la partie insoluble. On obtient des cristaux fondant à 147-148°.

Ce dérivé tétrabenzoylé est très soluble à froid comme à chaud dans la benzine et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther froid.

Diparatolylamidométhylène-orthophénylènediamine

$$C^6H^4 <\begin{matrix}AzH\\AzH\end{matrix}> C <\begin{matrix}AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\\AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\end{matrix}.$$

On mélange molécules égales d'orthophénylènediamine et de carbodiparatolylimide. On chauffe le mélange à 130-140° pendant trois à quatre heures. On obtient, par un procédé analogue à celui qui a fourni l'homologue inférieur de ce corps, des cristaux incolores fondant à 185-186°. Les solubilités sont analogues à celles de son homologue inférieur; ses sels ont des formules également analogues. L. BV.

Thiazols alcoylés dérivés des thiamides; A. HANTZSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **250**, p. 257 à 273). — L'auteur commence par rappeler les caractères généraux du thiazol et de ses homologues et l'analogie de ces composés avec les bases pyridiques. Comme elles, ce sont des liquides volatils, plus solubles dans l'eau à froid qu'à chaud; leur odeur est la même; leur point d'ébullition est très voisin, etc. Au point de vue chimique, les thiazols se rapprochent également des bases pyridiques et fort peu du thiophène. Ce dernier, par exemple, est très facilement attaqué par l'acide azotique, qui, même concentré et chaud, est à peu près sans action sur les thiazols. Ceux-ci donnent avec les halogènes des produits d'addition et ne donnent pas avec l'isatine la réaction colorée du thiophène. Comme bases, ils sont analogues aux bases pyridiques : elles n'ont pas de réaction alcalines et leurs sels sont acides. Ils s'unissent à beaucoup de sels métalliques, ainsi que les pyridines; ils fixent comme elles les iodures alcooliques. Par

contre, les dérivés alcoylés ne fournissent pas d'acides par oxydation, mais sont complètement brûlés par le permanganate.

Les thiazols mono- et dialcoylés résultent de l'action des thiamides sur les aldéhydes ou acétones α-chlorées. Ainsi on obtient l'*α-μ-diméthylthiazol* par l'action de la *thiacétamide* (1) sur la *chloracétone*

$$CH^3.CO.CH^2Cl + CH^3.CSAzH^2 = \begin{matrix} CH\text{———}S \\ \| \\ C(CH^3)\text{-}Az \end{matrix}\!\!\!>\!C.CH^3.HCl + H^2O.$$

La réaction est très violente pour une faible élévation de température, et il faut n'ajouter la thiacétamide que peu à peu, ou bien opérer en présence de l'eau ou de l'alcool.

La réaction terminée, on sursature par HCl, puis l'on précipite la base par la soude, on la sèche sur la potasse et on la distille.

L'α-μ-diméthylthiazol ressemble à la lutidine-α-α' par ses propriétés physiques; c'est un liquide de même odeur, bouillant à 144-145°,5 (corrigé); l'α-α-lutidine bout à 342°. Densité = 1,0601 à 15° (la lutidine est plus légère que l'eau). Le *chloroplatinate* $(C^5H^7AzS)^2.PtH^2Cl^6$ cristallise en prismes et fond à 215° en se décomposant. Le *picrate* se précipite en petits prismes, fusibles à 138°. Le *chloromercurate* $C^5H^7AzS.HCl.4HgCl^2 + 4H^2O$, obtenu par le mélange des solutions concentrées des chlorures, se sépare en aiguilles blanches, fusibles à 110°. L'addition de la base libre à $HgCl^2$ donne une combinaison peu soluble $2HgCl^2.C^5H^7AzS$. Le diméthylthiazol s'unit à l'iodure de méthyle, lentement à froid, rapidement à 100°. L'*iodométhylate* $C^5H^7AzS.CH^3I$ est soluble; il cristallise en cristaux aciculaires se décomposant à 225°.

Diméthylthiazolcarbonate d'éthyle $\begin{matrix} CO^2C^2H^5.C\text{———}S \\ \| \quad\quad | \\ CH^3.C\text{-}Az{=}C\text{-}CH^3 \end{matrix}$. — S'obtient en chauffant la thiacétamide avec l'éther chloracétylacétique. Il cristallise en aiguilles fusibles à 50-51° et distille à 242-242°,5. Il s'unit aux acides minéraux. Il résiste à l'action de HCl et du chlorate de potassium.

(1) Pour préparer les thiamides de la série grasse, le meilleur procédé est celui de M. Hofmann, et consiste à traiter les amides par P^2S^5. Pour éviter les réactions secondaires qui diminuent le rendement, l'auteur opère au sein d'un liquide qui soustrait la thiamide formée à l'action ultérieure du sulfure de phosphore. Ainsi, pour préparer la thiacétamide, on chauffe pendant quelques minutes au bain-marie un mélange de 5 molécules d'acétamide avec 1 molécule de P^2S^5 arrosé de plusieurs volumes de benzine; la thiacétamide se prend par le refroidissement en une bouillie cristalline.

μ-Méthyl-α-phénylthiazol $\begin{matrix} CH=C(C^6H^5) \\ | \\ S - C(CH^3) \end{matrix} \rangle Az$. — Son bromhydrate, peu soluble, s'obtient par l'action de la thiacétamide sur la bromacétophénone. La base libre se présente en beaux cristaux, fusibles à 68°,5; elle bout à 284° (corr.).

μ-Méthylthiazol. — Il ne se forme que difficilement par l'action de la thiacétamide et de l'éther dichloré, mais facilement en traitant le monochloracétal par la thiacétamide:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH(OC^2H^5)^2 \end{matrix} + CH^3.C \langle \begin{matrix} SH \\ AzH \end{matrix} = \begin{matrix} CH \text{---} S \\ \| \quad\quad | \\ CH\text{-}Az=C.CH^3.HCl \end{matrix} + 2C^2H^5OH.$$

La chloraldéhyde, même impure, se prête très bien à cette préparation. On sépare la base par la potasse, on la sèche et on la rectifie. Elle distille à 127,5-128° (corr.) sous une pression de 729 millimètres. Le chlorhydrate et le bromhydrate cristallisent en aiguilles déliquescentes. Le *picrate* est en aiguilles jaunes, peu solubles, fusibles à 145-146°. Le *chloroplatinate* cristallise dans l'eau en aiguilles aplaties, fusibles à 199°.

Le chloromercurate fond à 111-112°. La base libre ne précipite pas le nitrate d'argent, ce qui permet de la séparer du diméthylthiazol.

ED. W.

Nouvelles remarques sur les changements des liaisons dans les phénols (III). **Action de la potasse sur les di- et les trioxybenzines; J. HERZIG et S. ZEISEL** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 144-156). — Les auteurs ont précédemment démontré que l'action simultanée de l'iodure d'éthyle et de la potasse sur la phloroglucine fournit non des éthers de la trihydroxybenzine, mais des dérivés alcoylés du tricétohexaméthylène. Ils ont étendu leurs recherches aux autres phénols polyatomiques, et obtenu des résultats analogues avec les phénols qui peuvent fournir par transposition des groupes $CO\text{-}CH^2\text{-}CO$ ou $CO\text{-}CHX\text{-}CO$.

La *résorcine*, chauffée dans un appareil à reflux avec de la potasse alcoolique et un excès d'iodure d'éthyle, fournit des produits solubles dans la potasse et une huile insoluble dans ce réactif, et ayant pour formule $C^6H^4(OC^2H^5)^2$.

On obtient de même, avec la *dirésorcine*, des cristaux fusibles à 108-110° et une eau-mère huileuse et incristallisable; cristaux et huile présentent la même composition $C^{12}H^6(OC^2H^5)^4$.

L'*oxyhydroquinone* fournit une huile incristallisable, ayant pour

ormule $C^6H^3(OC^2H^5)^3$; le *pyrogallol* donne des cristaux fusibles à 39°, présentant la même composition $C^6H^3(OC^2H^5)^3$.

L'acide m.-m.-dioxybenzoïque ($CO^2H : OH : OH : : 1 : 3 : 5$) donne, par l'action de l'iodure d'éthyle et de la potasse, un éther d'où l'on peut extraire, par saponification au moyen de la potasse, l'acide m.-m.-diéthoxylbenzoïque $C^6H^3(OC^2H^5)^2CO^2H$ décrit par Barth et Senhofer.

La *pyrocatéchine* fournit des cristaux fusibles à 43-45°, et ayant pour formule $C^6H^4(OC^2H^5)^2$.

L'hydroquinone donne des cristaux fusibles à 70-72° et présentant la même composition $C^6H^4(OC^2H^5)^2$.

Les propriétés et les formules de structure des composés énumérés dans le présent travail feront l'objet de mémoires ultérieurs. AD. F.

Sur le diphénoltrichloréthane et le p.-dioxystilbène; K. ELBS et O. HOERMANN [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 498-508]. — Le diphénoltrichloréthane, obtenu par ter Meer (*Bull.*, t. **23**, p. 870) dans l'action du chloral sur le phénol, se convertit par ébullition avec de l'alcool et de la poudre de zinc en dioxyphényléthylène, ainsi que l'avait observé cet auteur. Mais le dioxyphényléthylène en question ne possède pas la structure $(C^6H^4-OH)^2C=CH^2$ admise par ter Meer : c'est en réalité un *p.-dioxystilbène* $OH_{(4)}.C^6H^4.CH_{(1)}=CH_{(1)}C^6H^4.OH_{(4)}$. En effet, l'oxydation du dérivé diacétylé, au moyen du permanganate de potassium en solution acétique, fournit quantitativement 2 molécules d'acide p.-oxybenzoïque pour 1 molécule de dioxystilbène; or, un composé ayant la structure admise par ter Meer devrait donner par oxydation de la dioxybenzophénone. En outre, les auteurs ont préparé le p.-dioxystilbène en partant du p.-dinitrostilbène (en passant par les dérivés amides et diazotés) et constaté son identité complète avec le produit de réduction du diphénoltrichloréthane.

Le p.-dioxystilbène donne un dérivé diacétylé, qui cristallise en aiguilles fusibles à 213°.

Le diphénoltrichloréthane, traité en solution acétique par 3 fois son poids d'acide azotique, se convertit en *dinitro-p.-dioxyphényltrichloréthane* $[C^6H^3(OH)(AzO^2)]^2CH-CCl^3$.

Ce dérivé cristallise en petits prismes jaunes, fusibles à 159°, solubles dans la nitrobenzine et dans l'acétone. Ses sels d'ammonium, de sodium et de potassium se présentent en cristaux jaunes,

solubles dans l'eau; ceux de calcium et de baryum sont des précipités amorphes, insolubles dans ce liquide.

Le dinitro-p.-dioxyphén754yltrichloréthane donne un *dérivé diacétylé* qui cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 197°.

Le *tétranitrodioxyphénуltrichloréthane*

$$[C^6H^2(OH)(AzO^2)^2]^2CH\text{-}CCl^3$$

se produit par l'action ultérieure de l'acide nitrique sur le dérivé dinitré; il cristallise en aiguilles courtes et larges, d'un jaune de soufre, fusibles à 252°. Ses sels de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium et de baryum sont cristallisables; le sel de cuivre est amorphe.

Le *diamido-p.-dioxydiphénуltrichloréthane*

$$[C^6H^3(OH)(AzH^2)]^2CH\text{-}CCl^3$$

s'obtient en réduisant le dérivé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique; cette base cristallise en aiguilles qui brunissent à 95° et se charbonnent, sans fondre, à une température plus élevée. Elle forme, avec les acides oxalique, sulfurique, nitrique et chlorhydrique des sels très solubles; son chloroplatinate se réduit facilement.

Les auteurs indiquent, en terminant, les conditions expérimentales dans lesquelles il convient de se placer pour obtenir des résultats satisfaisants dans la transformation du p.-dinitrostilbène en p.-diamidostilbène. AD. F.

Sur l'amide azobenzine-acéto-acétique; R. LEUCKART et W. HOLTZAPFEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1406). — On prépare cette substance, qui a pour formule

$$\begin{matrix} CH^3.CO \\ AzH^2.CO \end{matrix}\!\!>C{=}Az.AzH.C^6H^5,$$

en faisant passer un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution alcoolique de l'éther éthylique de l'acide correspondant. Le corps obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool, et se présente alors sous la forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 144°,5 et douées d'une très grande stabilité. En effet, cette substance n'est pas saponifiée par la potasse en solution concentrée sous pression. Toutefois, si on fait bouillir le produit avec de la poudre de zinc et un alcali, il y a réduction; on obtient de l'ammoniaque, de l'aniline et un acétate.

L'amide, chauffée à 130° en vase clos avec de la phénylhydrazine, se combine à ce corps avec élimination d'ammoniaque, et donne la phénylméthylpyrazolone-azobenzine, fusible à 155°, iden-

que au produit obtenu par Knorr (*Bull.*, t. **50**, p. 479), et qui a pour formule

$$\begin{array}{c} \quad Az \\ C^6H^5\text{-}Az \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ H^2C \text{———} C{=}Az\text{-}AzH.C^6H^5 \end{array}$$

G. DE B.

Sur les produits qui accompagnent le dibenzamidodioxytétrol dans l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther hippurique; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1954-1965). — L'auteur a décrit dans deux mémoires antérieurs un certain nombre de composés, auxquels il a attribué, sans raisons suffisantes, des formules de constitution : il est amené aujourd'hui à changer entièrement la plupart de ces formules.

Benzoyltrioxybenzamidopyrroline.— Ce composé a été décrit précédemment [*Bull.*(3), t. **1**, p. 525] sous le nom de tribenzamidophloroglucine, avec la formule $C^{27}H^{21}Az^3O^6 + 1{,}5H^2O$. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps perd de l'acide benzoïque, et donne la *dioxybenzamidopyrroline* $C^{11}H^{10}Az^2O^3$, déjà obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution méthylique du corps envisagé alors comme le dibenzamidodioxytétrol [*Bull.* (3), t. **1**, p. 843].

Chauffée avec un mélange à parties égales d'eau, d'acide sulfurique et d'acide acétique, la benzoyltrioxybenzamidopyrroline se décompose en donnant de l'acide benzoïque et de la *diamido-acétone* $CO(CH^2AzH^2)^2$.

C'est en se basant sur ces deux réactions que l'auteur donne au corps dont il s'agit le nom qu'il porte actuellement.

La diamido-acétone donne un sulfate $CO(CH^2.AzH^2)^2SO^4H^2$, qui forme une masse cristalline extrêmement soluble dans l'eau. Son *chloroplatinate* $CO(CH^2.AzH^2.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise, suivant les conditions où il se trouve, en lamelles quadratiques ou en lamelles hexagonales.

La dioxybenzamidopyrroline est très soluble dans l'alcool; sa solution alcoolique donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue, qui passe au vert par un excès de réactif. Ce corps fonctionne comme un acide; il décompose les carbonates avec formation de sels solubles; le sel d'argent se réduit spontanément, même dans l'obscurité; le sel de cuivre se réduit lentement à froid, rapidement à chaud.

Chauffée avec un mélange à parties égales d'eau, d'acide sulfurique et d'acide acétique, la dioxybenzamidopyrroline se décom-

solubles dans l'eau ; ceux de calcium et de baryum sont des précipités amorphes, insolubles dans ce liquide.

Le dinitro-p.-dioxyphényltrichloréthane donne un *dérivé diacétylé* qui cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles à 197°.

Le *tétranitrodioxyphényltrichloréthane*

$$[C^6H^2(OH)(AzO^2)^2]^2CH\text{-}CCl^3$$

se produit par l'action ultérieure de l'acide nitrique sur le dérivé dinitré ; il cristallise en aiguilles courtes et larges, d'un jaune de soufre, fusibles à 252°. Ses sels de potassium, d'ammonium, de sodium, de calcium et de baryum sont cristallisables ; le sel de cuivre est amorphe.

Le *diamido-p.-dioxydiphényltrichloréthane*

$$[C^6H^3(OH)(AzH^2)]^2CH\text{-}CCl^3$$

s'obtient en réduisant le dérivé dinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique; cette base cristallise en aiguilles qui brunissent à 95° et se charbonnent, sans fondre, à une température plus élevée. Elle forme, avec les acides oxalique, sulfurique, nitrique et chlorhydrique des sels très solubles ; son chloroplatinate se réduit facilement.

Les auteurs indiquent, en terminant, les conditions expérimentales dans lesquelles il convient de se placer pour obtenir des résultats satisfaisants dans la transformation du p.-dinitrostilbène en p.-diamidostilbène. AD. F.

Sur l'amide azobenzine-acéto-acétique; R. LEUCKART et W. HOLTZAPFEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1406). — On prépare cette substance, qui a pour formule

$$\begin{matrix} CH^3.CO \\ AzH^2.CO \end{matrix} > C{=}Az.AzH.C^6H^5,$$

en faisant passer un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution alcoolique de l'éther éthylique de l'acide correspondant. Le corps obtenu est purifié par cristallisation dans l'alcool, et se présente alors sous la forme d'aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 144°,5 et douées d'une très grande stabilité. En effet, cette substance n'est pas saponifiée par la potasse en solution concentrée sous pression. Toutefois, si on fait bouillir le produit avec de la poudre de zinc et un alcali, il y a réduction; on obtient de l'ammoniaque, de l'aniline et un acétate.

L'amide, chauffée à 130° en vase clos avec de la phénylhydrazine, se combine à ce corps avec élimination d'ammoniaque, et donne la phénylméthylpyrazolone-azobenzine, fusible à 155°, iden-

tique au produit obtenu par Knorr (*Bull.*, t. **50**, p. 479), et qui a pour formule

$$\begin{array}{c} \quad Az \\ C^6H^5\text{-}Az \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ H^2C \text{———} C{=}Az\text{-}AzH.C^6H^5 \end{array}$$

G. DE B.

Sur les produits qui accompagnent le dibenzamidodioxytétrol dans l'action de l'éthylate de sodium sur l'éther hippurique; L. RÜGHEIMER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1954-1965). — L'auteur a décrit dans deux mémoires antérieurs un certain nombre de composés, auxquels il a attribué, sans raisons suffisantes, des formules de constitution : il est amené aujourd'hui à changer entièrement la plupart de ces formules.

Benzoyltrioxybenzamidopyrroline.— Ce composé a été décrit précédemment [*Bull.* (3), t. **1**, p. 525] sous le nom de tribenzamidophloroglucine, avec la formule $C^{27}H^{21}Az^3O^6 + 1,5H^2O$. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps perd de l'acide benzoïque, et donne la *dioxybenzamidopyrroline* $C^{11}H^{10}Az^2O^3$, déjà obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution méthylique du corps envisagé alors comme le dibenzamidodioxytétrol [*Bull.* (3), t. **1**, p. 843].

Chauffée avec un mélange à parties égales d'eau, d'acide sulfurique et d'acide acétique, la benzoyltrioxybenzamidopyrroline se décompose en donnant de l'acide benzoïque et de la *diamidoacétone* $CO(CH^2AzH^2)^2$.

C'est en se basant sur ces deux réactions que l'auteur donne au corps dont il s'agit le nom qu'il porte actuellement.

La diamido-acétone donne un sulfate $CO(CH^2.AzH^2)^2SO^4H^2$, qui forme une masse cristalline extrêmement soluble dans l'eau. Son *chloroplatinate* $CO(CH^2.AzH^2.HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$ cristallise, suivant les conditions où il se trouve, en lamelles quadratiques ou en lamelles hexagonales.

La dioxybenzamidopyrroline est très soluble dans l'alcool; sa solution alcoolique donne, avec le chlorure ferrique, une coloration bleue, qui passe au vert par un excès de réactif. Ce corps fonctionne comme un acide; il décompose les carbonates avec formation de sels solubles; le sel d'argent se réduit spontanément, même dans l'obscurité; le sel de cuivre se réduit lentement à froid, rapidement à chaud.

Chauffée avec un mélange à parties égales d'eau, d'acide sulfurique et d'acide acétique, la dioxybenzamidopyrroline se décom-

pose en acide benzoïque, acide carbonique et diamido-acétone, suivant l'équation

$$Az\begin{cases}CH{=\!=}C(OH)\\ C(OH)\text{-}CH\text{-}AzH.CO.C^6H^5\end{cases} + 2H^2O = CO^2 + C^6H^5.CO^2H + CO(CH^2.AzH^2)^2.$$

L'auteur adopte actuellement l'explication suivante pour la formation de la dioxybenzamidopyrroline.

L'action de l'éthylate de sodium sur l'hippurate d'éthyle donne naissance à un corps qui a été décrit comme le dibenzamidodioxytétrol $C^{18}H^{14}Az^2O^4 + 0,5H^2O$, mais qui est en réalité l'*acide hippurylhippurique* $C^{18}H^{16}Az^2O^5$, ainsi que le prouve l'analyse du sel barytique $C^{18}H^{14}Az^2O^5Ba$, sel hygroscopique et cristallisable.

L'acide hippurylacétique se convertit en deux temps par perte d'acide benzoïque en dioxybenzamidopyrroline, suivant le schéma

$$C^6H^5.CO.AzH\text{—}\begin{cases}CH^2\text{—}CO\\ CO^2H\text{-}CH\text{-}AzH.CO.C^6H^5\end{cases}$$

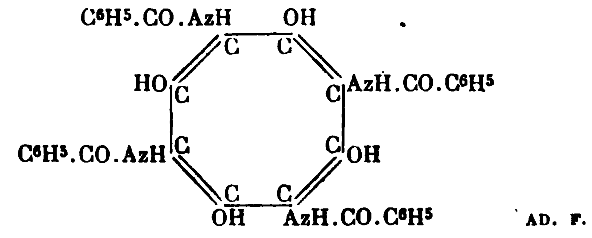
$$= C^6H^5.CO.Az\begin{cases}CH{=}C(OH)\\ \underset{(OH)^2}{C}\text{—}CH\text{-}AzH.CO.C^6H^5\end{cases} = C^6H^5.CO^2H + Az\begin{cases}CH{=}C(OH)\\ \underset{(OH)}{C}\text{—}CH\text{-}AzH.CO.C^6H^5\end{cases}.$$

Corps $C^{36}H^{28}Az^4O^6$. — En même temps que les produits principaux décrits dans les mémoires cités plus haut, il se fait, par l'action de l'éthylate de sodium sur l'hippurate d'éthyle, une très petite quantité d'un corps jaune, presque insoluble dans l'alcool et dans l'eau, et ayant pour formule $C^{36}H^{28}Az^4O^6$. Ce corps cristallise dans l'acide acétique bouillant en belles aiguilles jaunes, infusibles à 270°. Il fonctionne comme acide faible; il se dissout dans l'eau de baryte en donnant un sel $C^{36}H^{26}Az^4O^6Ba$, qui cristallise en petites aiguilles jaunes. Ce sel est décomposé par l'acide carbonique. En partant du sel de baryum, on peut obtenir par double décomposition : le *sel de calcium* $C^{36}H^{26}Az^4O^6Ca$, précipité peu soluble; le *sel de cuivre*, précipité d'un vert clair; le *sel d'argent*, précipité jaune clair, qui brunit lentement à froid et rapidement à chaud.

Chauffé avec un mélange à parties égales d'eau, d'acide sulfurique et d'acide acétique, le corps $C^{36}H^{28}Az^4O^6$ n'est pas attaqué à 120° et se détruit entièrement à 130° avec production d'acide benzoïque.

Bien qu'aucune réaction ne donne actuellement d'indications sur la constitution de ce corps, l'auteur ne peut s'empêcher de lui attribuer une formule de structure, et il lui assigne la suivante, qui

a l'avantage de dériver d'un noyau polygonal inconnu jusqu'à présent



AD. F.

Action de la phénylhydrazine sur l'acide benzhydroxamique; G. MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 623).— En chauffant au réfrigérant à reflux un mélange équimoléculaire d'acide benzhydroxamique et de phénylhydrazine, il se dégage de l'ammoniaque; on maintient la température à 140° pendant quelques minutes et on abandonne le produit au refroidissement. En traitant par l'éther, on obtient une poudre blanche cristalline, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Le composé obtenu répond à la formule $C^6H^5C\begin{cases}\!/\!/ Az.AzH.C^6H^5 \\ \diagdown OH\end{cases}$; il cristallise en belles aiguilles fusibles à 165-166°.

La formation de ce dérivé montre qu'il faut attribuer à l'acide benzhydroxamique la formule de structure proposée par Lossen $C^6H^5C\begin{cases}\!/\!/ Az.OH \\ \diagdown OH\end{cases}$.

G. DE B.

Sur la synthèse de l'acide thymolcinnamique; L. NICOTERA (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 357).— On chauffe au réfrigérant à reflux, pendant dix heures, 92 grammes de thymolglycolate de sodium séché à 120°, 43 grammes d'aldéhyde benzoïque et 180 grammes d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est traité par le carbonate de sodium et l'éther. On décante le liquide alcalin, on précipite par un acide. Le produit est traité par l'éther de pétrole, qui ne dissout pas l'acide thymolglycolique non entré en réaction. On évapore, on reprend par la baryte et on purifie l'acide par cristallisation dans l'alcool.

L'acide thymolcinnamique $C^6H^5.CH=C<\begin{matrix}CO^2H \\ O-C^6H^3(C^3H^7)(CH^3)\end{matrix}$ cristallise en fines aiguilles, fusibles à 136°.

Le *sel de baryum* cristallise en aiguilles jaunâtres qui renferment $2H^2O$.

Le sel d'argent est blanc et s'altère à la lumière, surtout à l'état humide.

G. DE B.

Sur les dérivés du carvacrol, du thymol et de la thymoquinone; G. MAZZARA (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 339). — *Bromonitrosocarvacrol*

$$C^6H(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(C^3H^7)_{(4)}(Br)(AzO)_{(5)}.$$

On dissout dix grammes de nitrosocarvacrol dans 100 centimètres cubes d'acide acétique ; on refroidit vers 0°, on ajoute avec précaution 8gr,2 de brome, dissous dans 40 centimètres cubes d'acide acétique. On abandonne pendant quelque temps au repos et on précipite par l'eau.

On lave, on dissout dans l'ammoniaque, on filtre et on précipite par l'acide sulfurique. On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool étendu. On obtient ainsi des lamelles rhombiques jaunes fusibles à 166-168°. Par réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il se forme un dérivé amidé fusible à 60-61°. Le chlorhydrate de ce dérivé, traité par le chlorure ferrique, fournit la bromothymoquinone, fusible à 48°.

Nous renvoyons pour la discussion des formules au mémoire original, qui n'est pas susceptible d'être résumé. G. DE B.

Sur quelques dérivés sulfonés de l'acide salicylique; G. PISANELLO (*Gazz. chim. ital.*, t. **18**, p. 346). — L'auteur a étudié l'action de l'acide chloro-sulfurique sur l'acide salicylique.

En chauffant à 160° un mélange équimoléculaire d'acide salicylique et d'acide chloro-sulfurique, on obtient un dérivé mono-sulfoné identique à l'acide décrit par Mendius (*Ann. der chem.*, t. **103**, p. 39). — Cet acide forme des sels bien cristallisés dont on trouvera ci-dessous les principales constantes.

Sel de plomb $C^6H^3(OH)(SO^3)(CO^2)Pb + 2H^2O$. — Lamelles brillantes, solubles dans 300 parties d'eau à 15°.

Sel de baryum. — Renferme $3H^2O$. Est soluble dans 30 parties d'eau à 15°.

Sel de cobalt. — Prismes roses renfermant $7H^2O$ solubles dans 4 parties d'eau environ.

Sel de cadmium. — Prismes blancs renfermant $8H^2O$ solubles dans 5 parties d'eau.

Sel de zinc. — Renferme $3H^2O$. Il est très soluble dans l'eau.

Action d'un excès d'acide chlorosulfurique sur l'acide salicylique. — En chauffant à 180° jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique, on obtient un liquide jaune brun qui, saturé par le carbonate de baryum, fournit un sel de baryum ayant pour

formule $[C^6H^2(SO^3)^2OHCO^2]^2Ba^3 + 6,5H^2O$. Ce sel cristallise en petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau et se décomposant à 200°. On obtient l'acide libre en décomposant le sel barytique par l'acide sulfurique ; il cristallise en aiguilles déliquescentes qui renferment quatre molécules d'eau de cristallisation ; il fond à 80° dans son eau de cristallisation. Anhydre, il fond à 145-146°. Le perchlorure de fer le colore en rouge vineux intense ; la coloration disparaît en ajoutant un acide minéral. La potasse en fusion le décompose en phénol et en acide salicylique.

Sel de plomb $[C^6H^2(SO^3)^2OH.CO^2]^2Pb^3 + 10H^2O$. — Il cristallise en prismes réfringents solubles dans 33 parties d'eau.

Sel de cadmium. — Prismes blancs efflorescents, renfermant $18H^2O$.

Sel de cuivre. — Cristaux verts, très solubles dans l'eau, renfermant $12H^2O$.

Sel de zinc. — Lamelles incolores très solubles, renfermant $15H^2O$.

Sel de calcium. — Aiguilles efflorescentes, renfermant $12H^2O$.

Sel de sodium $C^6H^2(SO^3Na)^2OH.CO^2Na + 3H^2O$. — Prismes très solubles dans l'eau.

Sel de potassium. — Sa formule est la même que celle du sel sodique. 100 parties d'eau dissolvent 57 parties de sel. Il se dissout également dans une grande quantité d'alcool. G. DE B.

Sur l'acide naphtylamido-acétique ; O. FORTE (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 361). — On mélange des dissolutions éthérées d'α-naphtylamine et d'acide monochloracétique ; il se forme une masse blanche de chlorhydrate de naphtylamine. On ajoute de l'eau, on chasse l'éther par distillation et on fait bouillir au réfrigérant à reflux pendant une demi-heure ; on évapore ; il se sépare des cristaux rosés ; on filtre à chaud ; par le refroidissement le chlorhydrate d'α-naphtylamine cristallise ; la matière cristalline qui s'est déposée à chaud est dissoute dans l'eau au moyen de carbonate de baryum ; on filtre et on précipite l'acide par HCl. Le précipité est purifié par cristallisation dans l'alcool étendu. L'acide naphtylamido-acétique $CH^2<^{AzH.C^{10}H^7}_{COOH}$ cristallise en aiguilles rougeâtres, fusibles à 192°, très solubles dans l'alcool, très peu solubles dans l'eau ; sa solution aqueuse possède une réaction faiblement acide et réduit à chaud les solutions des sels d'argent.

Le *sel de baryum* $(C^{12}H^{10}AzO^2)^2Ba + 2H^2O$ cristallise en prismes roses, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel de cuivre* est anhydre, insoluble dans l'eau et de couleur rouge brun.

Acide acétylnaphtylamido-acétique $C^{10}H^{7}\text{-}Az{<}\begin{matrix}COCH^{3}\\ CH^{2}.CO^{2}H\end{matrix}$. — Ce corps s'obtient en chauffant au réfrigérant à reflux 15 grammes d'acide naphtylamido-acétique, 30 grammes d'anhydride acétique et 100 grammes de benzine.

On évapore le dissolvant et on traite le résidu par du carbonate de sodium ; on filtre, on précipite par un acide et on purifie le produit par cristallisation dans l'eau bouillante.

Il se dépose des prismes blancs, fusibles à 154°, solubles dans l'alcool, la benzine et l'acide acétique, très peu solubles dans l'eau. Le *sel de baryum* cristallise dans l'eau bouillante en belles aiguilles prismatiques, qui ont pour formule $(C^{14}H^{12}AzO^{3})^{2}Ba + 5H^{2}O$.

G. DE B.

Sur l'hydrogénation de l'ortho- et de la para-naphtylènediamine et sur la naphtylène-diamine, (2.7) ; **E. BAMBERGER** et **W.-J. SCHIEFFELIN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1374). — *Orthonaphtylènediamine*

AzH²
AzH²

Pour préparer ce corps il faut d'abord associer la diazobenzine à la β-naphtylamine. On y arrive aisément en ajoutant une dissolution aqueuse de chlorure de diazobenzine à une dissolution alcoolique de β-naphtylamine ; il se dépose des aiguilles rouges à reflets verts, constituées par le corps $C^{6}H^{5}.Az{=}Az.C^{10}H^{6}.AzH^{2}$.

Par addition d'acétate de sodium, le corps azoïque se sépare complètement. On dissout 10 grammes de ce produit dans 300 grammes d'acide acétique bouillant à 20 0/0, et on ajoute de la poudre de zinc par petites portions, jusqu'à ce que le liquide prenne une couleur jaune clair. On filtre le liquide bouillant dans l'acide sulfurique étendu ; par le refroidissement le sulfate d'o.-naphtylènediamine se sépare ; on filtre et on décompose le sulfate par ébullition avec une dissolution aqueuse de carbonate de sodium en présence de noir animal ; par le refroidissement du liquide la base cristallise en lamelles soyeuses, fusibles à 95-96°, qui s'altèrent rapidement à l'air à l'état humide.

Phénylamidonaphtylurée $CO{<}\begin{matrix}AzH.C^{6}H^{5}\\ AzH.C^{10}H^{6}.AzH^{2}\end{matrix}$. — S'obtient

par l'action du cyanate de phényle sur la dissolution benzénique de la base. Il forme une poudre cristalline infusible à 335°. En même temps que cette urée on obtient la *naphtylènediphénylurée* $CO<^{C^6H.C^{10}H^6.AzH\text{-}CO\text{-}AzH.C^6H^5H^5}_{AzH.C^6H^5}$, qui est presque insoluble dans les dissolvants usuels.

La *dithio-urée* $CS<^{AzH.C^{10}H^6.AzH.CS.AzH.C^6H^5}_{AzH.C^6H^5}$ s'obtient avec le phénylsénévol. Elle cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles avec décomposition à 355-360°.

Ac. Tétrahydro-o.-naphtylènediamine

H^2 AzH^2 H^2 AzH^2 H^2 H^2

S'obtient par l'action du sodium sur l'o.-naphtylènediamine. Elle cristallise en aiguilles aplaties ressemblant à l'acide benzoïque, fusibles à 84° et distillant sans décomposition à 220°, sous la pression de 81 millimètres. Elle jouit des propriétés réductrices générales des bases hydrogénées aromatiques. Son chlorhydrate cristallise en lamelles solubles dans l'eau ; le nitrate en revanche est peu soluble.

L'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium fondu, transforme la base en un dérivé diacétylique, qui cristallise en fines aiguilles enchevêtrées, fusibles à 245°.

La tétrahydro-orthonaphtylènediamine, oxydée par le permanganate de potassium, fournit de l'acide adipique et de l'acide oxalique.

Ac. Tétrahydro-orthonaphtylènediamine

$HAzH^2$ $HAzH^2$ H^2 H^2

Cet isomère se forme en très petite quantité, en même temps que le corps décrit précédemment, par l'action du sodium sur l'orthonaphtylènediamine. Cette substance se trouve principalement dans l'extrait aqueux ; on évapore le liquide aqueux en présence d'un acide, on met la base en liberté par la soude caustique et on épuise par l'éther ; on fait passer un courant d'acide carbo-

nique à travers la dissolution éthérée, et on répète ces opérations un certain nombre de fois.

La base libre, qui a été obtenue en trop petite quantité pour pouvoir être étudiée d'une manière complète, présente nettement les caractères de cette classe d'alcaloïdes, basicité très accentuée, stabilité du chloroplatinate, etc.

Para-naphtylènediamine

AzH²

AzH²

On fait agir le chlorure de diazobenzine sur l'α-naphtylamine. Le corps azoïque obtenu $C^6H^5Az^2C^{10}H^6AzH^2$ est réduit par le zinc en poudre et l'eau bouillante, sans addition d'acide acétique ; on filtre le liquide dans de l'acide sulfurique étendu ; le sulfate de la paradiamine se dépose en aiguilles blanches brillantes; le sulfate est filtré et traité encore humide par une dissolution de carbonate de sodium. On chauffe au bain-marie pendant cinq minutes, on refroidit rapidement, on filtre, on lave et on sèche à 118° sur une plaque poreuse. Cette diamine est très altérable lorsqu'elle est humide.

Diacétylparanaphtylènediamine. — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur la base. Elle forme des aiguilles brillantes, fusibles à 305°.

Tétrahydroparanaphtylènediamine

H² AzH²
H²
H²
H² AzH²

Ce corps s'obtient d'une manière analogue à ses congénères en faisant agir le sodium sur la paranaphtylènediamine. On la purifie en faisant passer un courant de HCl à travers sa solution éthérée. Le chlorhydrate ainsi obtenu est traité en solution aqueuse par le noir animal et précipité par addition d'un excès d'acide chlorhydrique. On filtre et on sèche rapidement.

La base libre est solide et s'oxyde très rapidement à l'air ; elle jouit de toutes les propriétés des bases aromatiques hydrogénées.

Le chlorhydrate, traité par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, fournit un dérivé diacétylé qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 285°.

La tétrahydro-paranaphtylènediamine, oxydée par trois parties et demie de permanganate de potassium, se transforme en acide adipique.

Naphtylènediamine 2-7

AzH^2 [naphtalène] AzH^2

On chauffe pendant huit heures à 260-270° une partie de dioxynaphtylène 2-7, fusible à 186°, avec 4 parties de chlorure de calcium ammoniacal. La base ainsi obtenue est purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. On l'obtient cristallisée en lamelles soyeuses qui se colorent en rose à l'air et fondent à 159°.

G. DE B.

Sur quelques dérivés de l'acide lapacique; E. PATERNO et G. MINUNNI (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 601). — D'après les recherches antérieures de l'un des auteurs, on peut attribuer avec une grande probabilité à l'acide lapacique la formule de structure suivante :

$$O, \quad CH{=}CH{-}CH<^{CH^3}_{CH^3}, \quad OH, \quad O$$

qui représente l'oxy-amylènenaphtoquinone.

Dans le but d'établir avec certitude la formule de structure des dérivés complexes de cette substance, les auteurs ont repris l'étude des produits déjà obtenus précédemment.

Acide hydrolapacique. — La solution alcaline de l'acide lapacique, traitée par la poudre de zinc, se décolore et fournit un produit de réduction extrêmement oxydable et qu'il est impossible d'isoler à l'état de pureté. La dissolution éthérée du produit de réduction a été additionnée d'anhydride acétique et chauffée dans un courant d'acide carbonique. On verse dans l'eau; le produit se sépare sous la forme d'une huile se solidifiant par le refroidissement. On le purifie par cristallisation dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux incolores, fusibles à 139°, constitués par un dérivé triacétylique de la *trioxyamylènenaphtaline*

$$C^6H^4<\begin{matrix}C(OCOCH^3){=}C{-}C^5H^9 \\ \vert \\ C(OCOCH^3){=}C{-}OCOCH^3\end{matrix}$$

Diacétylhydro-isolapacone. — En chauffant l'acide lapacique pendant un quart d'heure avec de l'acétate sodique et un excès

d'anhydride acétique, on obtient un corps cristallisé en belles aiguilles, fusibles à 131-132°. L'analyse et une détermination du poids moléculaire par la méthode de Raoult lui assignent pour formule $C^{10}H^{8}O(C^{5}H^{9})(OCO.CH^{3})^{2}$. C'est un dérivé diacétylique d'une hydroquinone très instable qui, par l'oxydation, fournit une quinone fusible à 141° (isolapacone), isomère de la lapacone, qui est un isomère de l'acide lapacique.

Diacétylhydrolapacone. — La lapacone n'est pas un polymère, mais bien un isomère de l'acide lapacique, comme il résulte de la détermination de son poids moléculaire par la méthode de Raoult. Elle se réduit très difficilement. Il faut opérer par l'alcool et le sodium et renoncer à isoler l'hydrolapacone. On la transforme en solution éthérée par l'anhydride acétique en dérivé acétique, stable à l'air, et qui a pour formule $C^{15}H^{14}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{2}$. Ce corps cristallise dans l'alcool en cubes microscopiques incolores, fusibles à 161°.

Oxime de l'acide lapacique $C^{15}H^{14}O^{2}(AzOH)$. — Elle cristallise en prismes jaunes verdâtres, solubles dans l'alcool bouillant.

Hydrazone de l'acide lapacique $C^{15}H^{14}O^{2}(C^{6}H^{5}Az^{2}H)$. — On chauffe à 120° l'acide lapacique avec de la phénylhydrazine; la réaction est accompagnée d'un abondant dégagement d'ammoniaque. On reprend par l'alcool les cristaux qui se déposent au bout de quelques jours, et on obtient ainsi de longues aiguilles d'un rouge brique, peu solubles dans les dissolvants usuels et fusibles à 108-109°.

Oxime de la lapacone $C^{15}H^{14}O^{2}(AzOH)$. — Cette oxime, qui cristallise dans l'alcool en prismes soyeux de couleur orangée, fusibles à 168,5-169,5°, se forme avec facilité lorsqu'on chauffe à 40-50° la lapacone avec une dissolution alcoolique de chlorhydrate d'hydroxylamine. Cette oxime, chauffée au bain-marie avec un excès de chlorure de benzoyle, fournit un dérivé benzoylique de couleur jaune d'or, fusible à 180-181°, qui a pour formule $C^{15}H^{14}O^{2}(AzOC^{7}H^{5}O)$.

Hydrazone de la lapacone $C^{15}H^{14}O^{2}(C^{6}H^{5}Az^{2}H)$. — La lapacone se combine avec une très grande facilité à la phénylhydrazine. Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en fines aiguilles orangées, fusibles à 188-189°.

Dans un mémoire précédent, Paterno a décrit une substance obtenue par l'action de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium sur lal apacone. Ce produit, qui cristallise dans la benzine, dans laquelle il est très peu soluble, en magnifiques lamelles douées d'éclat métallique, bleues par transparence et rouges par

réflexion, paraît avoir pour formule $C^{30}H^{26}O^{5}$. C'est probablement un anhydride de la lapacone. Ce corps est doué d'une stabilité remarquable.

Constitution des dérivés décrits dans le mémoire. — On a déjà donné plus haut la formule de structure probable de l'acide lapacique.

La lapacone est probablement un anhydride du produit d'hydratation de l'acide lapacique, ainsi qu'il ressort des formules suivantes :

O, CH^2-CH(OH)-CH$<^{CH^3}_{CH^3}$, OH, O = O, CH^2-CH-CH$<^{CH^3}_{CH^3}$, O, O + H^2O

Composé instable non isolé. — Lapacone.

Quant à l'isomère (isolapacone) les formules suivantes indiquent son mode de formation :

OCO.CH^3, C^5H^9, OCO.CH^3, OCO.CH^3 — O, -CH^2-CH-CH$<^{CH^3}_{CH^3}$, O.CO.CH^3, O.CO.CH^3 — O, CH^2-CH-CH$<^{CH^3}_{CH^3}$, O, O

Triacétyltrioxyamylènenaphtaline, fusible à 139°. — Diacétylhydro-isolapacone, fusible à 131-132°. — Isolapacone.

En résumé, il existe trois isomères ayant la formule de l'acide lapacique : la lapacone, l'isolapacone et un troisième isomère qui se forme en petite quantité à côté de la lapacone lorsqu'on prépare ce composé à l'aide de l'acide nitrique. La formation de ce troisième isomère s'explique aisément si on admet que l'hydratation de l'acide lapacique peut avoir lieu de deux manières différentes, d'après les formules

$$C^{10}H^4O^2.OH\left[CH.(OH).CH^2.CH<^{CH^3}_{CH^3}\right],$$

$$C^{10}H^4O^2.OH\left[CH^2.CH(OH).CH<^{CH^3}_{CH^3}\right].$$

G. DE B.

Transformation du phénylglycocolle en indol; J. MAUTHNER et W. SUIDA (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 250-255). — Une solution aqueuse de phénylglycocolle, soumise à l'ébullition avec de l'hydrate de calcium, et filtrée bouillante, laisse déposer des cristaux constituant le *phénylglycocolle calcique*

$(C^8H^8AzO^2)^2Ca + 2H^2O$. Purifié par cristallisation dans l'alcool à 50 0/0, ce corps se présente en larges aiguilles brillantes.

Soumise à la distillation sèche avec un petit excès de formiate de calcium, cette combinaison fournit de l'indol suivant l'équation:

$$(C^8H^8AzO^2)^2Ca + (CHO^2)^2Ca = 2CO^3Ca + 2H^2O + 2C^8H^7Az.$$

Le rendement n'est que de 5,32 0/0 du rendement théorique.

AD. F.

Sur les dioxythiobenzines; G. TASSINARI (*Gazz. chim. ital.*, t. **19**, p. 343). — La dioxythiobenzine $S(C^6H^4OH)^2$, obtenue par l'action du chlorure de soufre sur le phénol, fournit un dérivé acétylique fusible à 86-87°. Par oxydation, on obtient l'acétyl-oxysulfure, qui est incolore, se ramollit à 160° et fond à 186-187°. Ce corps, saponifié avec précaution à l'aide de la potasse alcoolique, fournit l'oxysulfure sous la forme d'un corps blanc soluble dans l'alcool, qui présente le même point de fusion que le dérivé acétylique 186-187°; ce fait est dû à ce que ce dernier perd le groupe acétyle à une haute température, et le point de fusion observé est celui du corps non acétylé.

Orthodiméthyl-dioxythiobenzine. — Le dérivé acétylé de cette substance fond à 44°. Le permanganate de potassium le transforme en un produit incolore, soluble à chaud dans l'alcool et fusible à 132-133°. Le dérivé monacétylique obtenu par saponification fond à 263° en se décomposant.

Paradiméthyldioxythiobenzine. — Le dérivé diacétylique fond à 83-84°. Par oxydation, on obtient la diacétyl-paradiméthyl-oxysulfobenzide, fusible à 206-208° en perdant l'acétyle.

Dioxythiobenzine du thymol.—Le dérivé acétylique fond à 95-96°. Par oxydation, on obtient un produit fusible à 107-108°, qui fournit par saponification une substance fusible à 213-214°. Cette oxysulfone est probablement identique ou isomérique avec le corps dont M. Paterno a obtenu autrefois un éther méthylique. (*Gazz. chim. ital.*, t. **5**, p. 13.)

Dioxythionaphtaline. — Le dérivé acétylique fond à 200° et est facilement altérable à l'air.

G. DE B.

Sur les piasélénols et les piazthiols; O. HINSBERG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2895). — L'auteur a montré (*Ibid.*, p. 862, *Bull.*, 3e s., t. **2**, p. 631) que l'acide sélénieux réagit sur les orthodiamines aromatiques dès la température ordinaire, en fournissant des dérivés spéciaux, les *piasélénols*, qui possèdent une

remarquable analogie de propriétés avec certaines quinoxalines; ces piasélénols ont pour formule générale RAz^2Se, où R est un radical diatomique.

Si l'on remplace l'orthodiamine par une diamine para ou méta, ou encore par une diamine de la série grasse, il ne s'engendre pas de produits analogues.

L'auteur décrit aujourd'hui des piasélénols dérivés de l'orthophénylène-diamine, de l'éthoxyphénylène-diamine et de la triamidobenzine.

D'autre part, il a essayé de faire réagir sur l'orthophénylène-diamine divers composés métalloïdiques : acide phosphoreux, chlorure phosphoreux, chlorure de phosphoryle, chlorure d'arsenic, anhydrides borique, tellureux, sulfureux. Ce n'est qu'avec ce dernier corps qu'il a obtenu des produits analogues aux piasélénols; ce sont les *piazthiols*. La réaction est moins facile qu'avec SeO^2; il faut chauffer à 180°. Les piazthiols ressemblent aussi beaucoup aux bases quinoxaliques, S remplaçant C^2RR', comme dans le thiophène, par rapport à la benzine.

Piasélénol $C^6H^4Az^2Se$. — C'est le terme le plus simple de la série. Pour l'obtenir, on mélange des solutions aqueuses renfermant molécules égales d'acide sélénieux et d'orthophénylène-diamine; le corps ressemble beaucoup à son dérivé méthylé déjà décrit. Aiguilles incolores solubles dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu solubles dans l'eau, fusibles à 76°, dégageant, lorsqu'on les chauffe, une odeur caractéristique, semblable à celle des quinoxalines. Les sels sont jaunes et décomposables par un excès d'eau. L'iode en solution fournit un periodure vert caractéristique.

Ethoxypiasélénol $C^6H^3.OC^2H^5.Az^2Se$. — On mélange de même en solutions aqueuses de l'acide sélénieux avec l'éthoxyphénylène-diamine préparée par réduction de la nitroparaphénétidine. Le corps cristallisé dans l'alcool étendu forme des aiguilles incolores ou jaunâtre pâle, d'une odeur anisée, fusibles à 103-104°, solubles dans l'acide sulfurique concentré en donnant une liqueur orangée qui devient jaune lorsqu'on l'étend d'eau. En général, les solutions dans les acides concentrés sont jaunes, décomposables par l'eau avec dépôt de la base. Avec le chlorure stanneux, comme avec l'iodure de potassium ioduré, même réaction que pour les autres piasélénols.

Amidopiasélénol $C^6H^3.AzH^2.Az^2Se$. — Tandis que, pour les piasélénols précédents, la réaction marche aussi bien à haute température qu'à froid, ici, il faut opérer à froid; autrement on a des réactions secondaires. La triamidobenzine (1.2.4) d'où

l'on est parti se prépare en agitant de la paraphénylène-diamine avec du chlorure de benzoyle et une lessive de soude. Il se fait un dérivé dibenzoylé, qu'on nitre en le chauffant avec de l'acide azotique moyennement concentré. Par un traitement prolongé au bain-marie avec de l'acide sulfurique concentré, la nitrodibenzoylparaphénylène-diamine se change en nitrophénylène-diamine, qu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique.

Pour préparer l'amidopiasélénol, on dissout dans un peu d'eau une quantité pesée de chlorhydrate de triamidobenzine pur, on ajoute un excès d'acétate de sodium et on refroidit fortement. Par l'addition d'une solution assez concentrée d'acide sélénieux, en quantité équivalente, on voit la liqueur se colorer en rouge, puis déposer des aiguilles brun rouge d'amidopiasélénol pur. Le corps fond à 149-150°; il est peu soluble dans l'eau avec coloration jaune, plus soluble dans l'éther, la benzine ou l'alcool avec coloration brun rouge. Les sels formés avec les acides minéraux sont brun foncé; une solution acide et chaude de chlorhydrate finit par se décomposer en déposant des flocons bruns amorphes; si l'on refroidit rapidement cette solution, on voit se déposer le chlorhydrate en petites aiguilles rouge brun peu solubles. Le corps se dissout dans l'acide sulfurique concentré en fournissant une liqueur presque incolore par réflexion, rougeâtre pâle par transmission; si l'on étend d'eau, la liqueur vire au rouge brun foncé. Avec le chlorure stanneux, on a un dépôt de sélénium. Les agents oxydants attaquent l'amidopiasélénol en donnant des matières amorphes brunes, contrairement à ce qui a lieu pour les autres piasélénols.

Piazthiol $C^6H^4Az^2S$. — A froid, l'acide sulfureux ne réagit pas sur l'orthophénylène-diamine; mais on a une réaction à peu près complète si l'on chauffe en tube scellé pendant cinq à six heures, à 180-200°, 2 grammes de phénylène-diamine avec un excès d'une solution aqueuse d'acide sulfureux. Ce dernier réactif peut être remplacé par une solution concentrée de bisulfite de sodium. On pourrait encore opérer à l'air libre en faisant passer un courant de gaz anhydride sulfureux sec dans de la phénylène-diamine portée à l'ébullition; mais, dans ce dernier cas, on obtient des produits secondaires goudronneux. En tout cas, la matière est acidulée par l'acide chlorhydrique et soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; on trouve dans le récipient des cristaux qu'on sèche sur l'acide sulfurique.

On a ainsi des cristaux incolores, possédant une odeur forte, semblable à celle de la quinoxaline, mais non identique, fusibles

à 44°, bouillant vers 206°, peu solubles dans l'eau bouillante, et se déposant par refroidissement en gouttes huileuses qui cristallisent bientôt; solubles aisément dans les dissolvants organiques. Les propriétés basiques sont peu marquées, car les solutions dans les acides forts se troublent par l'addition d'un peu d'eau. Le corps n'est pas attaqué par distillation sur de la limaille de cuivre; il n'est pas attaqué davantage lorsqu'on chauffe à 250° sa solution alcoolique étendue avec du chlorure mercurique; ce n'est qu'à 260-280° qu'il se forme du sulfure mercurique. Le bichromate de potassium, en présence d'acide sulfurique concentré, est sans action. Le permanganate de potassium, en liqueur étendue, un peu acide, agit lentement, en détruisant la substance. Avec le chlorure stanneux, la réaction est à peine sensible; mais si l'on chauffe avec l'acide chlorhydrique et l'étain, il se dégage beaucoup d'acide sulfhydrique, en même temps qu'il se régénère de la phénylène-diamine.

Méthylpiazthiol $C^6H^3.CH^3.Az^2S$. — On traite de même à 188° la métaparatoluylène-diamine par l'acide sulfureux aqueux; le corps obtenu ressemble tout à fait au précédent, fusible à 34°, bouillant à 233-234°. Les sels sont incolores et décomposables par l'eau. Le chloroplatinate forme des cristaux orangés, décomposables par l'eau en donnant un produit jaune peu soluble; leur analyse conduit à un résultat voisin de $(C^7H^6Az^2S)^2H^2PtCl^6$. Le méthylpiazthiol offre les mêmes réactions que le corps précédent; pas de coloration avec le chlorure ferrique, non plus qu'avec l'isatine et l'acide sulfurique concentré, non plus qu'avec l'acide azoteux. L'iodure de méthyle ne réagit pas, même à 160°; l'acide iodhydrique ioduré donne, même à froid, un periodure bien cristallisé.

Nitrométhylpiazthiol $C^6H^2.AzO^2.CH^3.Az^2S$. — Le corps précédent, chauffé avec l'acide azotique moyennement concentré, ne donne qu'un nitrate; mais si on le dissout dans l'acide sulfurique concentré et qu'on ajoute un excès d'acide azotique fumant, puis qu'on verse le mélange dans l'eau, on voit se précipiter des cristaux jaune pâle, qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique cristallisable et dans l'alcool. Aiguilles incolores, fusibles à 154-156°, n'offrant pour ainsi dire plus de propriétés basiques; la potasse les détruit en donnant une liqueur brun rouge.

Bromométhylpiazthiol $C^6H^2Br.CH^3.Az^2S$. — Une solution chloroformique de méthylpiazthiol fournit par l'addition de brome d'assez gros cristaux rouges, qui sont sans doute un perbromure; ceux-ci, exposés à l'air, se décolorent en fournissant un produit bromé de substitution, fusible à 98°. On obtient directement le

même corps en dissolvant une molécule de méthylpiazthiol dans l'acide acétique cristallisable chaud et ajoutant deux atomes de brome; on fait recristalliser dans l'alcool.

Le bromométhylpiazthiol forme des aiguilles blanches inodores, difficilement volatiles dans un courant de vapeur d'eau. Le brome contenu dans ce corps résiste aux solutions bouillantes de potasse ou de nitrate d'argent; il est donc substitué dans le noyau aromatique. L. B.

Recherches sur les acides α-dicarbonés de la pyridine; G. GOLDSCHMIEDT et H. STRACHE (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 156-161). — L'acide cinchoméronique se dissout dans l'anhydride acétique bouillant, en donnant une liqueur foncée qui laisse déposer par évaporation dans le vide de grandes lamelles hexagonales, fusibles à 76-77°, solubles dans le chloroforme et constituant l'*anhydride cinchoméronique* $C^5H^3Az{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO(\beta)}{CO(\gamma)}{>}O$.

Traité par l'alcool absolu, cet anhydride se convertit en *éther monoéthylique* $C^5H^3Az(CO^2H)(CO^2C^2H^5)$; celui-ci cristallise en lamelles fusibles à 131-133°; sa solution aqueuse donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité qui cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles renfermant $C^5H^3Az(CO^2C^2H^5)(CO^2Ag)$.

L'anhydride cinchoméronique se combine également avec l'alcool méthylique en donnant un *éther monométhylique* fusible à 152-154°.

Une solution benzénique d'anhydride cinchoméronique, traitée par le gaz ammoniac sec, laisse déposer un précipité blanc, volumineux, déliquescent, constituant le *cinchoméronamate d'ammonium* $C^5H^3Az(COAzH^2)(CO^2AzH^4)$. Ce sel se ramollit à 40-60° et fond à 228-229°. Il donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallin, qui, décomposé par l'acide sulfhydrique, fournit *l'acide cinchoméronamique* $C^5H^3Az(COAzH^2)(CO^2H)$ en aiguilles fusibles avec décomposition à 237°.

Chauffé à 120°, le cinchoméronamate d'ammonium perd de l'eau et de l'ammoniaque, et se transforme en *cinchoméronimide*, poudre cristalline, jaunâtre, sublimable, fusible à 229-230°.

L'acide papavérique

OCH³ CO²H CO²H

OCH³ CH²

Az

se déshydrate par ébullition avec l'anhydride acétique, à la ma-

nière de l'acide cinchoméronique. *L'anhydride papavérique* se présente en aiguilles microscopiques, fusibles à 169-170°.

Le *papavérate monoéthylique*, obtenu par l'action de l'alcool sur l'anhydride, fond à 187-188°.

Le *papavérinamate d'argent* $C^9H^{11}O^2\text{-}C^5H^3Az{<}^{COAzH^2}_{CO^2Ag}$ cristallise en aiguilles.

L'acide quinoléique fournit un anhydride, ainsi que l'a démontré Bernthsen; cet anhydride donne avec l'alcool absolu un éther monoéthylique, fusible à 130-131°. AD. F.

Formation de dérivés quinoléiques au moyen de l'acide isatique; W. PFITZINGER [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 582]. — L'*acide β-méthylcinchoninique*

$$C^9H^5Az(CH^3)CO^2H$$

s'obtient aisément en chauffant au bain-marie pendant quelques heures un mélange d'acétone, d'isatine et de soude à 5 0/0. Cet acide est identique avec l'acide aniluvitonique décrit en 1881 par Böttinger. Sa formation s'explique par l'équation :

$$C^6H^4{<}^{CO-CO^2H}_{AzH^2} + \begin{matrix}CH^3\\|\\CO-CH^3\end{matrix} = 2H^2O + C^6H^4{<}^{C(CO^2H)=CH}_{Az=C-CH^3}$$

L'*acide α-phénylcinchoninique* $C^9H^5Az(C^6H^5)CO^2H$ se produit comme le précédent, si l'on remplace l'acétone par l'acétophénone. Il cristallise en fines aiguilles fusibles à 208-209°. Par distillation avec la chaux, il donne de l'α-phénylquinoléine, fusible à 84°.

En employant la désoxybenzoïne au lieu d'acétone dans la préparation, on obtient l'*acide α-β-diphénylecinchoninique*

$$C^9H^4Az(C^6H^5)^2CO^2H,$$

qui cristallise en aiguilles fusibles à 191°.

Enfin, en appliquant la même réaction à un mélange d'acétone et de β-méthylisatine, on obtient l'acide *p.-α-diméthylcinchoninique* $C^9H^4Az(CH^3)^2CO^2H$ en lamelles brillantes, fusibles à 261-262°. AD. F

Recherches sur les deux m.-bromoquinoléines; Ad. CLAUS et G.-N. VIS [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **38**, p. 387-394]. — L'un des auteurs a précédemment annoncé (*D. ch. G.*, t. **20**, p. 2879) que l'action de l'acide sulfurique sur un mélange

de glycérine et de m.-bromaniline par la méthode de Skraup donne naissance à deux m.-bromoquinoléines. Il a reconnu depuis que ces deux bases sont en réalité la méta- et l'anabromoquinoléine. On les sépare l'une de l'autre en soumettant leurs nitrates à la cristallisation fractionnée.

La *m.-bromoquinoléine* fond à 34° (non corr.) ; son nitrate fond à 199°.

L'iodométhylate $C^9H^6BrAz.CH^3I$ cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 240° (non corr.).

Traitée par un mélange de 2 parties d'acide sulfurique et de 1 partie d'acide nitrique, la m.-bromoquinoléine donne deux dérivés mononitrés. L'un, l'α-nitro-m.-bromoquinoléine, cristallise en grandes aiguilles presque incolores, appartenant au système clinorhombique et fusibles à 192° (non corr.); elle fournit un chloroplatinate $(C^9H^5.AzO^2.Br.Az.HCl)^2PtCl^4$ en belles aiguilles rouges; le chlorure stanneux le convertit en amidobromoquinoléine, fusible à 62°.

L'autre dérivé nitré, la β-nitro-m.-bromoquinoléine, se présente en aiguilles incolores, fusibles à 142° (non corr.). Son chloroplatinate cristallise en petites lamelles d'un jaune d'or.

L'*anabromoquinoléine* forme des aiguilles incolores et brillantes, fusibles à 48° ; elle distille à 280° et est volatile avec la vapeur d'eau.

Son nitrate cristallise en fines aiguilles fusibles à 185° (non corr.).

L'iodométhylate se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 205°, et appartenant au système orthorhombique.

L'a.-bromoquinoléine fournit comme son isomère deux dérivés mononitrés. Le dérivé α (qui paraît être nitré en position ortho) fond à 146°; son chloroplatinate est un précipité cristallin, d'un jaune d or, qui se décompose à 255°.

Le dérivé β fond à 126°; son chloroplatinate se détruit à 230°.

Les auteurs ajoutent en terminant que le composé décrit il y a quelques années par l'un d'eux (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 1213) comme étant la p.-nitroquinoléine est en réalité une pseudophénanthroline.

AD. F.

Recherches sur la constitution des alcaloïdes du quinquina (V); **ZD. H. SKRAUP** et **J. WÜRSTL** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 220-231). — L'un des auteurs a démontré précédemment que l'oxydation de la cinchonine et de la quinine fournit, outre les acides cinchoninique ou quininique, des produits communs, la cincholoïpone $C^9H^{17}AzO^4$ et l'acide cincholoïpo-

nique $C^{20}H^{13}AzO^4$. La cinchonidine et la quinidine n'avaient au contraire fourni que de l'acide cincholoïponique sans cincholoïpone.

En reprenant l'étude des produits d'oxydation de ces deux derniers alcaloïdes, les auteurs y ont également rencontré la cincholoïpone.

La *quinicine*, soumise à l'oxydation dans les mêmes conditions que la quinine et la quinidine, a fourni également de l'acide quininique avec de l'acide cincholoïponique et de la cincholoïpone, c'est-à-dire les mêmes produits que la quinine et la quinidine. D'autre part, M. Pum a effectué simultanément l'oxydation de la *cinchonicine* et obtenu les mêmes produits que dans l'oxydation de la cinchonine et de la cinchonidine, c'est-à-dire l'acide cinchoninique, l'acide cincholoïponique et très vraisemblablement la cincholoïpone.

Les six alcaloïdes précédents renferment donc tous un seul et même groupement, qui fournit par oxydation la cincholoïpone, et qui est optiquement actif.

L'isomérie entre la quinine, la quinidine et la quinicine est, suivant les auteurs, du même ordre que celle des acides tartriques; la quinine correspondrait à l'acide gauche, la quinidine à l'acide droit, la quinicine à l'acide inactif. Il existe d'autre part exactement les mêmes relations entre la cinchonine, la cinchonidine et la cinchonicine. AD. F.

Produit d'addition de la papavérine et du chlorure d'o.-nitrobenzyle; E. de SEUTTER (*Mon. f. Chem.*, t. **9**, p. 857-863). — En chauffant au bain-marie pendant cinq heures un mélange de papavérine (20 gr.) et de chlorure d'o.-nitrobenzyle (12 gr.) et en reprenant par l'eau bouillante le produit de la réaction, on obtient de beaux cristaux d'un jaune clair, renfermant, après dessiccation à 110°, $C^{20}H^{21}AzO^4 . C^7H^6Cl(AzO^4)$. Ce corps est très soluble dans l'alcool; il renferme une quantité d'eau de cristallisation qui n'a pu être déterminée, à cause de la rapidité avec laquelle il s'effleurit.

Séché à 110°, il se ramollit vers 114° et se décompose à 140-150°. Le *nitrate* $C^{20}H^{21}AzO^4 . C^6H^4(AzO^4)AzO^6 + 1,5H^2O$, obtenu par double décomposition entre le chlorure précédent et le nitrate d'argent, forme de grands prismes solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, presque insolubles dans l'eau froide.

Le *picrate* $C^{20}H^{21}AzO^4 . C^6H^4(AzO^4)CH^2 . C^6H^2O(AzO^4)^3$ cristallise

dans l'alcool bouillant en beaux prismes fusibles à 215°, insolubles dans l'éther et dans l'eau bouillante.

Le *dichromate* $[C^{20}H^{21}AzO^4.C^6H^4(AzO^2)CH^2]^2Cr^2O^7$ forme de beaux prismes jaunes, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Le *chloroplatinate* $[C^{20}H^{21}AzO^4.C^6H^4(AzO^2)CH^2Cl]^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, jaunâtre, presque insoluble dans l'alcool chaud et dans l'eau bouillante. AD. F.

Sur les alcaloïdes de la mandragore; F.-B. AHRENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **25**, p. 312 à 316). — La mandragore est une solanée très proche de la belladone. Pour en retirer le principe actif, on a fait macérer la racine avec de l'alcool durant huit jours. L'extrait alcoolique fut alors traité par de l'eau acidulée, et la solution, sursaturée par CO^3K^2, fut épuisée par l'éther. L'évaporation de l'éther laisse un alcaloïde résineux, hygroscopique fusible à 77-79°, à réaction alcaline, la *mandragorine*. Son sulfate cristallise en lamelles déliquescentes, dont la solution dilate fortement la pupille.

Le *chloraurate* $C^{17}H^{23}AzO^3.HClAuCl^3$ cristallise dans l'eau bouillante en lamelles jaunes, à aspect gras, fusibles à 153-155°, peu solubles dans l'eau froide. Le chloroplatinate fond à 194-196° et cristallise en petits mamelons. Le chloromercurate cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles radiées, qui fondent à 160°.

La mandragorine, qui paraît être un isomère de l'hyoscyamine, n'est pas convertie en atropine par un contact prolongé des alcalis concentrés.

Les racines épuisées par l'alcool cèdent une seconde base à l'acide chlorhydrique étendu. Cette base donne un chloraurate cristallisé fusible à 147-153° et un chloroplatinate fusible à 179-181°.

ED. W.

Sur la théophylline, nouveau principe immédiat du thé; A. KOSSEL (*Zeits. f. ph. Ch.*, t. **13**, p. 298-309). — L'extrait alcoolique de thé, privé par concentration de la majeure partie de la caféine, est repris par l'eau; la solution, acidulée par l'acide sulfurique, laisse déposer des matières résineuses qu'on élimine par le filtre. On ajoute alors de l'ammoniaque, et on précipite par le nitrate d'argent ammoniacal. Le précipité est recueilli au bout de vingt-quatre heures et mis en digestion avec de l'acide nitrique chaud : la liqueur laisse déposer par le refroidissement les combinaisons argentiques de l'adénine et de l'hypoxanthine.

On filtre, et on alcalinise par l'ammoniaque : il se fait un précipité floconneux brun qui contient la xanthine et la théophylline.

Ce précipité est bien lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré en solution légèrement acidulée par l'acide nitrique; on filtre, on concentre, et on abandonne pendant quelques heures : il se fait spontanément un dépôt qui entraîne la xanthine impure. Les eaux-mères sont additionnées de nitrate mercurique ; il se fait un précipité brun qui est rejeté; on filtre et on ajoute du carbonate de sodium jusqu'à réaction faiblement acide. On obtient ainsi un précipité blanc qui est bien lavé, puis décomposé par l'hydrogène sulfuré en présence d'eau : la liqueur fournit par évaporation des cristaux de théophylline.

La théophylline se présente en grandes lamelles incolores, clinorhombiques, renfermant $C^7H^8Az^4O^2 + H^2O$; elle perd son eau de cristallisation à 110°, et fond à 264°. (Le théobromine, isomérique, se sublime sans fondre; le paraxanthine, également isomérique, fond à 284°.)

La théophylline est soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool bouillant et dans l'ammoniaque diluée. Elle fournit un chlorhydrate, un chloroplatinate, un chloraurate bien cristallisés; le chlorhydrate paraît se dissocier par l'eau. Elle forme également des combinaisons avec les alcalis : la combinaison sodique est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque concentrée; la combinaison argentique, très soluble dans l'acide nitrique faible, peu soluble dans l'ammoniaque, cristallise dans l'ammoniaque chaude en petits cristaux brillants renfermant

$$C^7H^7Az^4O^2Ag + 0,5H^2O.$$

Évaporée au bain-marie avec de l'acide nitrique, la théophylline laisse un résidu jaune qui passe au jaune foncé par la soude (et non au rouge comme le fait la xanthine). Évaporée à sec avec de l'acide nitrique mélangé d'eau de chlore, ou bien avec de l'eau de chlore ou de l'eau de brome, elle donne un résidu rouge écarlate, qui passe au violet par l'ammoniaque, et se décolore par la soude : cette dernière réaction lui est commune avec la théobromine.

La combinaison argentique de théophylline, chauffée à 100° avec de l'iodure de méthyle en solution méthylique, donne de l'iodure d'argent et de la *caféine :* la théophylline est donc une diméthylxanthine.

Traitée successivement par le chlorate de potasse et l'acide

chlorhydrique, puis par l'hydrogène sulfuré, la théophylline se transforme en *acide amalique* $C^{12}H^{14}Az^{4}O^{8}$.

On conclut de là que la théophylline a pour formule de constitution

```
              CH-Az(CH³)
              ||          \
       AzH-C               CO.
      /       |            /
CO<
      \
       Az═C─Az(CH³)
```

la théobromine étant au contraire, comme l'a démontré Fischer,

```
                 CH-Az(CH³)
                 ||         \
       Az(CH³)-C             CO.
      /          |          /
CO<
      \
       Az═══C───AzH
```

AD. F.

Sur la présence de la vanilline dans les semences du lupinus albus; G. CAMPANI et S. GRIMALDI (*Annali di chimica e farmacologia*, 1889, p. 85). — En distillant avec la vapeur d'eau les semences du lupinus albus, on obtient un liquide incolore qui, évaporé au dixième, rougit, puis décolore le papier de tournesol. Traité par l'éther, il abandonne à ce dissolvant une petite quantité de vanilline. 16 kilogrammes de semence n'ont donné que 0gr,04 de vanilline, qui n'a pu être identifiée que par ses réactions et par le point de fusion, la quantité obtenue ne suffisant point à une analyse.

G. DE B.

Sur les principes immédiats de l'herniaria; L. BARTH et J. HERZIG (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 161-174). — L'*herniaria hirsuta* a été étudiée autrefois par Gobley [*Journ. Pharm. et Chim.* (4), t. **20**, p. 270], qui en a extrait un principe cristallisé, l'*herniarine*.

On isole l'herniarine par la méthode de Gobley: les feuilles sont pulvérisées et épuisées par l'alcool à 85 0/0; l'extrait alcoolique est concentré à sirop et repris par l'éther; l'extrait éthéré ainsi obtenu abandonne à l'eau bouillante l'herniarine, qui cristallise par refroidissement : il reste à purifier par quelques cristallisations dans l'eau bouillante en présence de noir animal. 1 kilogramme de plantes fournit 2 grammes d'herniarine.

L'herniarine fond à 117-118°; elle est soluble en jaune clair dans l'acide sulfurique et dans la potasse; sa solution sulfurique présente une fluorescence d'un bleu violacé. Elle a pour formule $C^{10}H^{8}O^{3}$; chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle se dédouble

en iodure de méthyle et ombelliférone : c'est donc l'éther monométhylique de l'ombelliférone.

Chauffée avec 5 à 6 parties de potasse alcoolique à 150-160°, l'herniarine fournit de l'acide méthylombellique $C^{10}H^{10}O^4$; la réaction est loin d'être nette. L'acide méthylombellique cristallise en aiguilles anhydres, brillantes, un peu jaunâtres, fusibles avec décomposition à 180-185°.

L'extrait d'herniaria renferme, en outre, un glucoside, que l'on peut isoler en traitant cet extrait par l'eau et en précipitant la solution par l'alcool : en renouvelant plusieurs fois ce traitement, on obtient finalement une poudre amorphe, d'un blanc grisâtre, soluble dans l'acide sulfurique concentré en jaune brunâtre, et se dédoublant par ébullition avec l'acide sulfurique dilué en donnant une substance amorphe et une matière réductrice (glucose ?). L'action physiologique de ce glucoside paraît identique avec celle de la *saponine*.

Tandis que la saponine se dédouble lorsqu'on la chauffe à 140-150° avec de l'acide chlorhydrique à 2 0/0, en donnant de la *sapogénine*, $C^{14}H^{22}O^2$, qui cristallise dans l'acide acétique en petites aiguilles blanches fusibles à 256-260°, le glucoside de l'herniaria fournit, dans les mêmes conditions, du glucose et un corps qui cristallise dans l'acide acétique en longues aiguilles blanches ayant pour formule $C^{14}H^{22}O^3$, et infusibles à 290°. Les auteurs donnent à ce produit de dédoublement le nom d'*oxysapogénine*.

AD. F.

Recherches sur la colchicine ; G. JOHANNY et S. ZEISEL (*Mon. f. Ch.*, t. **9**, p. 865-882). — L'un des auteurs a déduit de ses recherches antérieures (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. **47**, p. 828, et t. **50**, p. 61) que la colchicine est l'éther méthylique de la colchicéine, celle-ci étant elle-même un acide acétyl-triméthylcolchicique (acétylé dans un groupe amidogène). Ces déductions théoriques trouvent une confirmation dans les essais synthétiques qui suivent.

En chauffant à 100° en tubes scellés un mélange de colchicéine, d'alcool méthylique, de sodium et d'iodure de méthyle, on obtient un produit qui, privé de l'alcool méthylique en excès, cède au chloroforme un mélange de colchicéine inaltérée et de colchicine. Cette dernière a pris naissance suivant l'équation :

$$C^{21}H^{22}AzO^6Na + CH^3I = NaI + C^{22}H^{25}AzO^6.$$

On utilise, pour isoler la colchicine, la combinaison qu'elle forme

avec le chloroforme (Voir *Bull. Soc. chim.*, t. 47, p. 829). Elle est identique avec la colchicine naturelle.

Les eaux-mères de la combinaison chloroformique de la colchicine fournissent par évaporation dans le vide une matière amorphe, jaunâtre, cassante, très soluble dans l'eau, et qui constitue la *méthylcolchicine* $C^{15}H^9(OCH^3)^3(CO^2CH^3)Az<^{CH^3}_{COCH^3}$.

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique dilué, la méthylcolchicine se convertit en *méthylcolchicéine*

$$C^{15}H^9(OCH^3)^3(CO^2H)Az<^{CH^3}_{COCH^3}.$$

Chauffée à 165° avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle donne du chlorure de méthyle et du chlorhydrate de méthylamine avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque.

En faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution méthylique de colchicéine, on la transforme en colchicine.

L'acide triméthylcolchicique, chauffé à 100° avec un mélange de benzine et d'anhydride acétique, se convertit partiellement en colchicéine.

L'acide triméthylcolchicique, chauffé avec de l'alcool méthylique, forme avec ce liquide une combinaison cristallisée en fines aiguilles blanches, et renfermant $C^{19}H^{21}AzO^5.2CH^4O$.

Chauffé à 110° avec un mélange en proportions moléculaires de méthylate de sodium et d'iodure de méthyle en solution méthylique, l'acide triméthylcolchicique se convertit en *acide triméthylcolchidiméthinique* $C^{15}H^9(OCH^3)^3(CO^2H)Az(CH^3)^2 + 0,5H^2O$. Ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 124-126°.

Si l'on emploie dans la réaction un excès de méthylate de sodium et d'iodure de méthyle, on obtient de l'*iodométhylate de triméthylcolchidiméthinate de méthyle*

$$C^{15}H^9(OCH^3)^3(CO^2CH^3)Az(CH^3)^3I + H^2O,$$

composé cristallisé en aiguilles, qui se décomposent sans fondre à 230°.

Traité par l'oxyde d'argent en présence d'alcool méthylique, cet iodure fournit un liquide qui se décompose à 100° en perdant de la triméthylamine.

AD. F.

Recherches sur la strychnine; W. F. LOEBISCH et H. MALFATTI (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 626). — En distillant la strychnine avec de la chaux sodée les auteurs ont obtenu les

produits déjà signalés par Stoehr (*Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 570); le scatol et la β-méthylpyridine. Ils ont en outre reconnu la production de quantités notables de carbazol; ce corps se forme dans la réaction à une température de 290°. AD. F.

Sur la brésiline; C. SCHALL et C. DRALLE (*D.ch. G.*, t. 22, p. 1547). — Les auteurs ont déterminé par la méthode de Raoult le poids moléculaire de l'éther tétraméthylique de la brésiline. Ce corps, ainsi que l'éther triméthylique, montre, de même que les dérivés acétylés, que la brésiline $C^{16}H^{10}O(OH)^4$ renferme HO à fonction phénolique. L'acide nitrique (D = 1,205) donne avec l'éther tétraméthylique des colorations caractéristiques passant successivement par le rouge, le rouge-brun et le vert olive.

I. *Action du brome sur la brésiline.* — Par l'action du brome sur la brésiline on obtient, suivant les conditions de l'expérience, des dérivés stables qui ne perdent pas de brome par l'action de l'ammoniaque et des corps plus instables perdant du brome par l'ammoniaque, qui cristallisent dans l'acide acétique en retenant de l'acide acétique de cristallisation.

Monobromobrésiline. — Les auteurs ont obtenu un isomère du dérivé monobromé de Buchka et Erk. Les caractères de cette substance ne sont pas encore établis avec netteté.

Dibromobrésiline. — On laisse en contact pendant quelques jours 3 molécules de brome en dissolution dans l'acide acétique avec 1 molécule de brésiline. Le liquide vire au brun clair et il se dépose un dérivé tribromé; on ajoute de l'acide sulfureux, et au bout de quelque temps le liquide laisse déposer des cristaux qui sont constitués par le dérivé dibromé. On le purifie par cristallisation dans l'eau additionnée d'acide sulfureux. On obtient ainsi des lamelles presque blanches, renfermant deux molécules d'eau de cristallisation, qui se séparent à 130°. Ce corps a pour formule $C^{16}H^{12}Br^2O^5$, il fond à 170-180° en un liquide rouge rubis et est facilement oxydable à l'air. Traité par l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, il forme un dérivé acétylique $C^{16}H^8Br^2O^5(CO.CH^3)^4 + 2H^2O$, fusible à 185°.

Tribromobrésiline. — On a abandonné à la température ordinaire pendant quelques jours une dissolution acétique de 6 molécules de brome pour 1 molécule de brésiline. On verse dans l'eau; il se sépare des flocons qui, chauffés au bain-marie en présence d'acide sulfureux, se transforment en une poudre cristalline sablonneuse, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool étendu. Ce corps est presque insoluble dans l'eau; il se dissout dans les alca-

lis en donnant une liqueur violette. Il se décompose sans fondre à 197-200°. Traité par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, il fournit en premier lieu un dérivé triacétylique

$$C^{16}H^8Br^3O^5(C^2H^3O)^3,$$

fusible à 195°, isomère par conséquent avec le dérivé obtenu par Buchka et fusible à 147°. En prolongeant l'action des réactifs on obtient un dérivé tétracétylique fusible à 263°.

II. *Dérivés bromés attaqués par l'ammoniaque. Monobromure de tribromobrésiléine.* — On fait bouillir pendant peu de temps et à plusieurs reprises une dissolution acétique de brésiline avec 2-3 molécules de brome; on obtient des cristaux orangés qui renferment 2 molécules d'acide acétique et qui, traités par AzH^3, perdent 1 molécule.

Tribromure de tribromobrésiléine. — On dissout 5 grammes de brésiline dans 100 grammes d'acide acétique, on filtre, on chauffe à l'ébullition et on ajoute 25 grammes de brome dissous dans 25 grammes d'acide acétique. On prolonge l'ébullition pendant 30 secondes, et on laisse refroidir. Le tribromure se dépose par le refroidissement en cristaux volumineux d'un rouge brun. Des 6 atomes de brome, 3 sont éliminés par l'action de l'ammoniaque; mais ce brome est uni fortement à la molécule, car il ne se dégage que vers 170-180°.

Tétrabromure de tétrabromobrésiléine. — Se prépare comme le corps précédent en portant la quantité de brome à 50 grammes pour 5 grammes de brésiline. Le dérivé bromé obtenu est d'un rouge vif et perd du brome à 130-140°.

Pentabromure de tétrabromobrésiléine. — Se prépare comme le précédent en prolongeant l'ébullition après addition du brome, pendant un quart d'heure. Le corps obtenu est rouge brun et se dissout en brun dans l'ammoniaque, le tétrabromure se dissout en violet brun, et le tribromure en violet.

III. *Oxydation de la brésiline.* — Les résidus provenant de la transformation de la brésiline en brésiléine renferment un corps à fonction acide, que les auteurs ont reconnu être identique avec l'acide résorcine-carboxylique, fusible à 260° et qui a pour formule

$$C^6H^3(CO^2H)_{(1)}(OH)_{(2)}(OH)_{(4)}.$$

On sait qu'il existe deux méthodes de préparation de la brésiléine : l'une, due à Erdmann et Schulze, consiste à faire barboter de l'air à travers une dissolution ammoniacale de brésiléine; l'autre, due à Buchka et Erk, repose sur l'oxydation d'une dissolution éthérée

de brésiline par l'acide nitrique. La formule de la brésiléine obtenue par l'un ou l'autre de ces procédés est $C^{16}H^{12}O^5 + H^2O$. Toutefois, en étudiant ce produit d'après la méthode de Raoult, les auteurs ont reconnu que le poids moléculaire devait être doublé. La brésiline, réduite par la poudre de zinc en solution acétique, donne un leuco-dérivé qui a une grande tendance à se transformer à nouveau en brésiléine. Si on effectue la réduction avec le zinc en poudre et la soude, on obtient des corps à goût sucré qui donnent les réactions de la brésiléine avec les sels de fer.

Par l'action du chlorure d'acétyle sur la brésiléine, on obtient un dérivé triacétylique renfermant 2 molécules d'acide acétique de cristallisation; l'anhydride acétique à 130° transforme la brésiléine également en dérivé triacétylique qui renferme 1 molécule d'anhydride acétique. Ces deux dérivés acétyliques sont bien cristallisés. G. DE B.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Analyse spectrale du cadmium; A. GRUNWALD (*Mon. f. Ch.*, t. 9, p. 956-1034). — L'auteur passe en revue toutes les raies connues du spectre du cadmium et les compare, après avoir, s'il y a lieu, multiplié les longueurs d'onde par un facteur convenable, avec celles de l'hydrogène, de l'oxygène, de la vapeur d'eau; il procède comme il l'a fait pour le magnésium et le carbone dans des mémoires antérieurs (*ibid.*). Il arrive à cette conclusion que le cadmium est un radical composé de deux éléments primaires : le premier est l'élément *c* contenu dans l'oxygène et le magnésium, il affecte dans le cadmium deux états différents de condensation; le second, sous quatre états différents de condensation, est l'élément *b* qui se trouve dans l'hydrogène. Voir le mémoire original. L. B.

Sur le dosage du plomb dans les déchets métallurgiques; W. STAHL (*Berg. u. Hutt. Zeit.*, t. 48, p. 238). — Dans les essais par la voie sèche, afin d'éviter que le plomb ne se volatilise ou ne se scorifie, l'auteur ajoute à la masse une certaine quantité pesée d'argent métallique très divisé, obtenu en réduisant le chlorure d'argent par le zinc, en présence d'eau acidulée. Le rôle de cet argent est de rassembler le plomb et de le soustraire aux causes de perte. L. B.

Sur la séparation qualitative des métaux précipitables par le sulfure d'ammonium; F. MAYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2627). — Soit un mélange de sels métalliques : la portion précipitable par le sulfure d'ammonium peut être séparée en deux fractions : d'une part les protoxydes, zinc et manganèse (on suppose qu'il n'y a pas de nickel ni de cobalt), d'autre part les sesquioxydes (alumine, fer, chrome). On sait qu'il suffit pour cela de redissoudre le précipité dans l'acide chlorhydrique, de peroxyder par l'acide nitrique, et, après avoir rendu, par neutralisation ou évaporation, la liqueur aussi neutre que possible, de faire bouillir avec une solution d'acétate de sodium. Les acétates de protoxydes ne subissent aucune altération, tandis que ceux des sesquioxydes engendrés se décomposent en déposant leurs métaux à l'état d'oxydes hydratés ou d'acétates basiques. Cette réaction marche très bien pour l'alumine et le fer, mais pour le chrome elle est peu nette : une partie de ce métal peut rester dissoute avec les protoxydes.

Mais l'auteur a remarqué qu'en présence d'un excès de sel ferrique la précipitation du chrome est complète. L'alumine jouit jusqu'à un certain point, mais à un degré beaucoup moindre que l'hydrate ferrique, de la propriété d'entraîner l'hydrate chromique. De là un procédé opératoire bien simple pour séparer tout Cr^2O^3 des protoxydes : il suffit d'ajouter à la solution un excès de chlorure ferrique, puis de l'acétate de sodium, et de faire bouillir dix minutes. Il est facile de s'assurer que la liqueur filtrée, additionnée de soude et d'eau oxygénée, puis portée à l'ébullition, ne jaunit pas, ce qui indiquerait la présence du chrome (filtrer une seconde fois, s'il y a du manganèse). L. B.

Sur le procédé Schützenberger pour le dosage de l'oxygène dissous dans l'eau; H. E. ROSCOE et J. LUNT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2717; *Chem. soc.*, t. **55**, p. 552-576). — Les auteurs discutent les causes d'erreurs dans le procédé Schützenberger et sont conduits à modifier comme il suit les dispositions expérimentales employées.

Il faut : 1° que l'eau aérée ne puisse jamais céder son oxygène à l'atmosphère d'hydrogène qui la surmonte ; 2° que l'appareil soit parfaitement étanche et que l'atmosphère d'hydrogène soit absolument exempte d'oxygène; 3° que l'air soit préalablement chassé lorsqu'on remplit le vase à saturation avec l'eau à essayer.

L'appareil comporte : 1° un appareil à production continue d'hydrogène; ce gaz est lavé à la potasse et au pyrogallate de potas-

sium ; 2° un vase de 200 centimètres cubes fermant par un bouchon qui laisse passer les tubes pour l'arrivée et la sortie de l'hydrogène, comme pour l'introduction de la prise d'essai, ainsi que des deux réactifs, indigo et hydrosulfite. Ces derniers sont toujours conservés et transvasés dans l'hydrogène. Les tubes et robinets sont de verre autant que possible.

Pour opérer, on introduit dans le vase à saturation 20 centimètres cubes d'eau à essayer et 3 centimètres cubes environ de solution d'indigo ; on fait passer pendant trois minutes un courant modéré d'hydrogène qui enlève tout l'oxygène. On verse alors un excès d'hydrosulfite, environ 10 centimètres cubes. Puis, par un tube capillaire plongeant sous la surface du liquide, on introduit 50 à 100 centimètres cubes de l'eau à essayer en ayant soin d'agiter constamment : la couleur bleue reparaît ; on ajoute alors de l'hydrosulfite jusqu'à décoloration. On a ainsi les éléments nécessaires : d'une part l'hydrosulfite employé en tout, d'autre part le volume d'eau employé en second lieu.

La solution d'hydrosulfite se titre par comparaison avec de l'eau distillée saturée d'air à la température où l'on opère. Pour connaître la teneur en oxygène de celle-ci, les auteurs ont fait des analyses de gaz dissous dans l'eau distillée saturée par exposition à l'air libre ; les gaz étaient extraits par ébullition dans le vide, au moyen d'un appareil décrit dans le mémoire original. Ils ont ainsi trouvé, de 10 à 25°, des nombres peu éloignés de ceux de Dittmar, un peu inférieurs à ceux-ci, mais sensiblement supérieurs à ceux de Bunsen.

Ils comparent les résultats fournis par le procédé Schützenberger modifié avec ceux que donne l'extraction directe du gaz de l'eau. L'accord est aussi satisfaisant que possible (écart moyen 0cc,5 par litre), le dosage volumétrique était toujours un peu plus fort que le dosage gazométrique.

La présence d'alcalis fixes n'a pas d'influence sur les résultats ; celle des acides (sulfurique ou oxalique) libres diminue sensiblement le titre trouvé, tandis que l'ammoniaque agit en sens inverse.

En somme, le carmin d'indigo décoloré par l'hydrosulfite de sodium constitue le plus sensible des réactifs de l'oxygène libre.

Le mémoire paru dans le journal anglais est le plus détaillé et renferme le dessin des appareils ; nous y renvoyons. L. B.

Sur les quantités d'oxyde azotique qui prennent naissance lors de la combustion des substances organiques azotées, au moyen de l'oxyde de cuivre ; F. KLINGEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3064). — La quantité

d'oxyde azotique qui s'engendre dans la combustion des substances organiques azotées dépend, vraisemblablement, et de la rapidité avec laquelle on conduit la combustion, et aussi surtout de la constitution de la molécule azotée. Pour étudier ces phénomènes, l'auteur s'est servi du procédé d'analyse Frankland-Armstrong (*Chem. soc.*, t. 21, p. 109). La substance est brûlée par l'oxyde de cuivre dans un court tube à combustion (sans cuivre métallique); à l'aide d'une trompe de Sprengel, on faisait pendant l'opération un vide partiel dans l'appareil et on recueillait les gaz produits pour les mesurer et les analyser par le procédé Frankland-Ward (*Chem. soc.*, t. 6, p. 197). Le mélange avait d'abord été lavé à la potasse, en sorte qu'il ne restait que de l'azote et de l'oxyde azotique; après avoir mesuré, on introduisait un excès d'oxygène pur, puis de la potasse et enfin de l'acide pyrogallique; on mesurait l'azote pur restant.

L'auteur a analysé ainsi un grand nombre de corps des familles suivantes : 1° dérivés des hydrazines primaires; 2° dérivés des hydrazines secondaires; 3° acides hydrazoïques; 4° corps nitrés; 5° azines; 6° glyoxalines. On trouvera dans la note originale les tableaux des expériences. Il ressort de ceux-ci que la quantité de AzO formée n'est nullement en rapport avec la teneur du corps en azote; elle ne dépend pas non plus de la richesse en oxygène, car les azines et glyoxalines, corps non oxygénés, ont fourni jusqu'à 10 0/0 d'oxyde azotique. Les corps nitrés essayés ont donné des resultats très variables (de 0 à 6 0/0 de AzO). L. B.

Sur la proportion de nitrates contenus dans les pluies des régions tropicales; A. MÜNTZ et V. MARCANO (*C. R.*, t. 108, p. 1062). — L'eau de pluie recueillie à Caracas (Venezuela) a donné en moyenne $2^{mgr},23$ d'acide nitrique par litre; la plus riche a donné $16^{mgr},25$, la plus pauvre $0^{mgr},20$.

Dans nos climats, Boussingault a trouvé en moyenne à Liebfrauenberg (Alsace) $0^{mgr},18$. MM. Lawes et Gilbert donnent pour Rothamsted (Angleterre) une moyenne de $0^{mgr},42$.

Si on considère d'autre part que la hauteur d'eau tombée annuellement à Caracas peut être évaluée à 1 mètre, on a comme quantité d'azote apportée par hectare à Caracas $5^{kg},782$ (en Alsace $0^{kg},330$, en Angleterre $0^{kg},830$). P. A.

Procédé de dosage simultané de l'hydrogène et de l'azote dans les substances organiques; Ch. GEHRENBECK (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1694). — M. J. Messinger a récemment fait connaître un très commode procédé de dosage

par voie humide du carbone dans les substances organiques (*Ibid.*, t. 21, p. 2910; *Bull.*, 3e série, t. 1). L'auteur fait l'analyse complète (sauf, bien entendu, l'oxygène) d'un corps azoté en deux opérations : le carbone s'obtient par le procédé Messinger; quant à l'hydrogène et à l'azote, on les dose dans une seule opération en modifiant très simplement la méthode de Dumas. Il suffit d'ajouter, au sortir du tube à combustion, des tubes à chlorure de calcium pour absorber et doser l'eau dégagée, et d'employer pour le balayage du tube de l'anhydride carbonique parfaitement desséché et exempt d'air (calcination de bicarbonate de sodium). On emploie comme comburant, soit l'oxyde cuivrique, soit le chromate de plomb. Les résultats ont été très satisfaisants; voir pour les détails la note originale.

L. B.

Emploi de l'aniline pour absorber le cyanogène dans l'analyse des gaz; M. LOEB (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 812). — Ce procédé a été proposé d'une manière très succincte par M. Jacquemin (*Bull.*, t. **42**, p. 557), qui affirme que l'aniline absorbe le cyanogène et non l'anhydride carbonique, et peut servir à la séparation de ces deux gaz. L'auteur s'est assuré que ce fait n'est pas exact; il est bien vrai que l'aniline absorbe complètement le cyanogène, mais la solution, mise en contact avec l'anhydride carbonique, se charge de ce dernier gaz, en même temps qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique.

L. B.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Éthers des albuminoïdes; M. SCHRÖTTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1950). — L'auteur a obtenu des substances qu'il envisage comme des éthers de matières albuminoïdes, en traitant les albuminoses par le chlorure de benzoyle en solution alcaline.

La peptone commerciale (de Witte), dissoute dans l'eau acidulée d'acide acétique, et précipitée par une solution concentrée de sulfate d'ammoniaque, fournit le mélange des diverses albuminoses décrites il y a quelques années par Kühne et Chittenden. Ce mélange a été purifié par dissolution dans l'acide acétique faible et précipitation par l'alcool : on obtient ainsi une poudre blanche qui se ramollit vers 180°.

Ce mélange d'albuminoses est alors dissous dans la soude à

10 0/0 et la solution agitée avec un excès de chlorure de benzoyle (le poids de la peptone brute primitive) jusqu'à disparition d'odeur de chlorure de benzoyle. On neutralise alors par l'acide acétique et l'on obtient un dépôt blanc pulvérulent, qu'on lave à l'eau, puis à l'alcool tiède, et qu'on soumet ensuite à un nouveau traitement identique au précédent, en employant seulement trois fois plus de chlorure de benzoyle. On neutralise finalement par l'acide acétique, qui détermine la formation d'un précipité blanc.

Le produit ainsi obtenu est lavé à l'eau, puis séché et traité par l'alcool bouillant.

Ce liquide laisse déposer par refroidissement des cristaux confus, blancs, insolubles dans l'eau, fusibles avec décomposition à 208-215° et donnant à l'analyse les chiffres suivants : C=59,75; H=5,9 ; Az=11,85. Ce corps est exempt de soufre ; il présente la réaction du biuret, et renferme 51,3 0/0 de benzoyle.

Les eaux-mères alcooliques du corps précédent abandonnent par évaporation un résidu déliquescent d'où l'on peut isoler, par dissolution dans un peu d'alcool absolu et précipitation par l'éther, des flocons blancs, jaunissant à l'air, déliquescents, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool absolu, et donnant à l'analyse les chiffres suivants : C=54,9; H=5,5; Az=11,19. Ce composé, exempt de soufre, présente la réaction du biuret. Il contient 45,5 0/0 de benzoyle.

Les eaux-mères éthéro-alcooliques du composé précédent fournissent, par concentration, un résidu sirupeux, où se déposent à la longue de fines aiguilles blanches, que l'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool bouillant. Le corps ainsi obtenu brunit à 190° et ne fond pas encore à 230° ; il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool. Il donne à l'analyse : C=61,6; H=4,25; Az=10,87. Il contient 61 0/0 de benzoyle. Comme les précédents, il est exempt de soufre et présente la réaction du biuret.

AD. F.

Recherches sur les produits de dédoublement de la caséine (note preliminaire); **E. DRECHSEL** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **39**, p. 425-430]. — L'auteur a opéré le dédoublement de la caséine par ébullition avec de l'acide chlorhydrique, en ajoutant de temps à autre au produit des fragments d'étain, de façon à maintenir pendant toute la durée de l'opération un faible dégagement d'hydrogène. On observe qu'il ne se produit pas trace d'acide carbonique pendant ce dédoublement. Au bout de trois jours, on arrête l'opération.

On élimine les acides amidés par les méthodes habituelles, et on précipite les eaux-mères par l'acide phosphotungstique. On obtient ainsi un abondant précipité renfermant un mélange de plusieurs bases, qu'on peut séparer les unes des autres à l'état de chloroplatinates.

L'auteur a pu isoler à l'état bien cristallisé les composés

$$C^7H^{14}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4 + 4H^2O \quad \text{et} \quad C^8H^{16}Az^2O^2Cl^2.PtCl^4 + 4H^2O.$$

Les eaux-mères de ces chloroplatinates renferment encore une ou plusieurs substances alcaloïdiques.

Le mélange brut des bases, régénérées du précipité par l'acide phosphotungstique, n'est pas altéré par l'acide chlorhydrique concentré à la température de 150°. L'eau de baryte les attaque au contraire à 120-130° avec production d'acide carbonique. AD. F.

Présence de diamines, dites ptomaïnes, dans l'urine pendant la cystinurie; L. d'UDRANSZKY et E. BAUMANN (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **13**, p. 562-594). — Les auteurs ont trouvé dans les urines d'un malade atteint de cystinurie de la cadavérine (pentaméthylènediamine) et de la putrescine (tétraméthylènediamine). Ils isolent ces bases en les précipitant directement dans l'urine, au moyen du chlorure de benzoyle, à l'état de dérivés dibenzoylés, insolubles dans la soude, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Les deux dérivés benzoylés sont ensuite séparés l'un de l'autre au moyen d'un mélange d'alcool et d'éther, qui ne dissout que la combinaison de la pentaméthylènediamine. (Pour les détails de la méthode, voir le mémoire original.)

La dibenzoylpentaméthylènediamine $C^5H^{10}(AzH.C^7H^5O)^2$ cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 129-130° ; la dibenzoyltétraméthylènediamine $C^4H^8(AzH.C^7H^5O)^2$ fond à 175-176°.

Ces deux bases ont été régénérées de leurs dérivés benzoylés par une ébullition prolongée avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, et identifiées d'une part avec les ptomaïnes de Brieger, d'autre part avec les bases synthétiques de Ladenburg.

La méthode décrite par les auteurs est assez sensible pour permettre de retrouver 60 0/0 des diamines contenues dans une urine qui n'en renferme que 1/10,000.

L'urine du malade dont il s'agit a présenté d'une façon constante les deux diamines, pendant cinquante jours répartis en quatre périodes dans le courant d'une année; les bases ont fait défaut pendant une periode de huit jours. La quantité de bases

éliminées a atteint 0gr,09 (à l'état de dérivé benzoylé) en vingt-quatre heures; la cystine, pendant le même temps, s'élevait à 0gr,207.

Les auteurs ont examiné au même point de vue, sans jamais y rencontrer de diamines, les urines de vingt-cinq personnes saines; ils ont obtenu le même résultat négatif dans un certain nombre de maladies telles que catarrhe vésical, fièvre scarlatine, fièvre typhoïde, diphtérie, pneumonie. Ils n'ont pas non plus rencontré de diamines dans l'urine de chien, ni dans le sang du même animal.

Ils ont en outre constaté, chez le même malade, la présence constante des mêmes alcaloïdes dans les matières fécales, même pendant la période où ces principes immédiats faisaient défaut dans l'urine. (Pour les extraire des matières fécales, ils opéraient par la même méthode sur l'extrait alcoolo-sulfurique.) Ces alcaloïdes font défaut dans les fèces normales; ils manquent également chez les typhiques et chez les tuberculeux.

Il est à remarquer que les proportions relatives des deux diamines sont inverses dans l'urine et dans les fèces : la pentaméthylènediamine forme 60 0/0 environ du mélange dans l'urine, et 10-15 0/0 seulement dans les fèces.

Les auteurs ont également constaté chez leur malade que les quantités de phénol et d'indoxyle journellement excrétées ne présentaient aucune augmentation sur les quantités normales; ces substances présentaient plutôt une très légère diminution.

AD. F.

Formation du sucre et autres fermentations dans la levure; E. SALKOWSKY (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **13**, p. 506-539). — Voici les conclusions de ce long mémoire, où l'on trouvera de nombreux résultats numériques : l'autodigestion de la levure en présence d'eau chloroformée (1/10), à la température ordinaire, ne donne pas lieu à une fermentation; néanmoins, le liquide filtré au bout de quelques jours renferme des composés xanthiques, de la leucine, de la tyrosine et un sucre. La formation de ces divers corps paraît due à l'action d'un ferment soluble.

Le sucre ainsi produit fournit avec la phénylhydrazine un dérivé fusible à 204-205°; il est réducteur, lévogyre et fermentescible; c'est probablement du lévulose. La quantité de ce sucre s'élève en moyenne à 6,48 0/0 du poids de la levure sèche. On doit admettre que ce corps prend naissance aux dépens des hydrates

de carbone préexistant dans la cellule, car ceux-ci diminuent notablement pendant l'autodigestion de la levure. AD. F.

Recherches sur la désassimilation dans la levure de bière; L. d'UDRANSKY (*Zeits. f. physiol. Chem.*, t. **12**, p. 539-552). — L'auteur s'est proposé de rechercher si la glycérine qui prend naissance dans la fermentation alcoolique est réellement produite aux dépens du glucose qui fermente, ou si elle est simplement un des produits de désassimilation de la levure. Il a constaté que si l'on abandonne pendant trois semaines, à la température de 16-18°, de la levure de bière bien exempte d'hydrates de carbone, avec de l'alcool à 12 0/0, il se produit toujours une certaine quantité de glycérine (8 centigrammes pour 412 grammes de levure). Il en conclut que cette glycérine n'a pu prendre naissance qu'aux dépens de la levure elle-même, et par suite qu'elle doit être un des produits de désassimilation de ce végétal; il admet comme probable la formation de cette glycérine aux dépens de la lécithine contenue dans la cellule. AD. F.

Sur la fermentation alcoolique du vésou de la canne à sucre; V. MARCANO (*C. R.*, t. **106**, p. 955). — Dans les pays d'origine, le vésou de la canne à sucre fermente sans qu'il soit besoin d'ajouter une levure spéciale.

Le dépôt qui tombe au fond de la cuve, examiné au microscope, se trouve composé de cellules beaucoup plus petites que celles de la levure de bière, rondes, très brillantes, parsemées de granulations et isolées les unes des autres, ne formant pas de grappes ou de chapelets. Après une série de cultures, les levures restent identiques à elles-mêmes; mais si on les transporte dans des liquides différents, tels que solutions d'amidon ou de dextrine, ou liquides plus riches en sucre, on voit apparaître un mycélium d'apparence feutrée, dont les filaments envahissent bientôt tout le liquide. En reportant ces filaments dans le vésou, on régénère la levure primitive.

Dans les fermentations industrielles épuisées, on trouve à la fois le mycélium et la levure.

Cette levure manifeste son intensité maxima à 30-35°. Elle est très sensible à la diminution de la température.

Le meilleur rendement en alcool a lieu pour une richesse en sucre de 18 à 19 0/0 qui est la richesse moyenne du vésou.

Le ferment sécrète, à l'état de levure et de mycélium, une diastase inversive.

Les produits de tête de la distillation consistent presque exclusivement en alcool méthylique; chose rare dans les fermentations.

Les *mauvais goûts de queue* ont une odeur infecte, due à un acide huileux qui distille avec l'alcool faible; on ne trouve pas d'alcools supérieurs.

Les rendements en alcool sont inférieurs à ceux qu'on obtient avec la levure de bière.

La glycérine et l'acide succinique ne se trouvent pas dans les vinasses, mais la mannite s'y rencontre dans la proportion de 1,4 0/0 de sucre transformé. P. A.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Résumé des procédés d'extraction du chlore ou de l'acide chlorhydrique du chlorure de magnésium; G. ESCHELLMANN (*Chem. Ind.*, 1889, p. 2, 25 et 51). — *J. of. Chem. Ind.*, t. 8, p. 190). — Ce problème, d'une importance capitale dans l'industrie des produits chimiques, a été l'objet d'un grand nombre de recherches que l'auteur résume dans son mémoire. Le chlorure de magnésium est un produit très abondant et qui peut devenir le point de départ de la préparation du chlore et de ses dérivés. C'est entre autres un résidu important des usines de Stassfurt qui, en 1889, en ont rejeté environ 200,000 tonnes.

Le chlore du chlorure de magnésium peut être extrait soit sous forme d'acide chlorhydrique, soit sous forme de chlore, soit enfin en partie sous forme de chlore et en partie sous forme d'acide chlorhydrique.

L'auteur donne d'abord la liste des nombreux brevets qui ont été pris pour arriver à ces résultats. Il fait d'abord la critique de ces divers procédés et étudie l'action de la chaleur sur le chlorure de magnésium.

La solution de chlorure de magnésium peut être évaporée sans perte d'acide chlorhydrique jusqu'à formation du composé $MgCl^2 + 6H^2O$; si on pousse plus loin la concentration, il y a dégagement d'acide chlorhydrique. On peut chasser complètement l'eau de ce sel en le chauffant à 550°, mais il perd alors 50 0/0 environ de son chlore sous forme d'acide chlorhydrique, et le résidu est un oxychlorure de magnésium $MgO.MgCl^2$.

L'auteur donne les quantités de chaleur absorbées ou dégagées dans les différentes phases de l'opération :

1° Pour décomposer $MgCl^2 + 6H^2O$ en $MgO.MgCl^2$ et $5H^2O$, il faut fixer sur le composé 110,007 calories;

2° Pour séparer sous forme de chlore libre tout le chlore de $MgCl^2 + 6H^2O$, il faut fixer 107,620 calories.

Il en résulte que dans les conditions les plus favorables la décomposition du chlorure de magnésium nécessite de grandes quantités de chaleur, c'est-à-dire une forte dépense de combustible.

L'auteur divise les procédés de décomposition du chlorure de magnésium en deux classes : 1° ceux qui ont pour but l'obtention de l'acide chlorhydrique ; 2° ceux qui fournissent du chlore.

I. *Procédés d'extraction de l'acide chlorhydrique.* — Pour extraire l'acide chlorhydrique des solutions de chlorure de magnésium, il faut d'abord les amener à un certain degré de concentration, jusqu'à ce qu'elles marquent 45° B., et bouillent à 156° ; on a alors le composé $MgCl^2 + 6H^2O$. Si on élève la température au-dessus de ce degré, le chlorure de magnésium se décompose et son chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique ; mais on ne peut ainsi en retirer que 50 0/0 environ, et si on veut produire une décomposition plus complète, il faut faire arriver en même temps de l'eau dans la masse, bien que théoriquement celle-ci en renferme une quantité suffisante pour provoquer la décomposition totale

$$MgCl^2 + 6H^2O = MgO + 2HCl + 5H^2O.$$

Les méthodes qui ont été proposées pour arriver à ce résultat peuvent être divisées en trois séries :

1° Chauffage du composé $MgCl^2 + 6H^2O$, dans un four à moufle, en faisant arriver de la vapeur surchauffée sur la masse pendant l'opération.

A cette série appartiennent les brevets : Dr. Clemm, 1864 ; W. Weldon, 1871 ; Heinserling et Schmid, 24 mars 1887 ; Ger. Pat., n° 41996.

Ce système présente des avantages, notamment : une condensation facile du gaz chlorhydrique due à sa grande pureté. Cependant il présente de nombreux inconvénients, qui sont : une grande dépense de combustible pour le chauffage ; des difficultés dans la construction de l'appareil, qui ne peut être en fer, car il serait attaqué par les vapeurs acides ; la nécessité de surchauffer la vapeur, qui, en outre, n'est en contact avec la masse qu'à la surface, ce qui ralentit la décomposition.

2° Chauffage du composé $MgCl^2 + 6H^2O$ avec des sels qui ne perdent leur eau qu'au rouge et régénération de ces sels.

Ce groupe comprend les brevets : G. Eschellmann, 17 juillet 1881 (D. R. P. 17058); E. Bohlig et Heyne, 3 juillet 1886 (D. R. P. 39566), et Konther, 20 janvier 1887 (D. R. P. 41351).

L'application de ces procédés occasionne également une forte dépense de combustible, et la régénération des sels employés est souvent coûteuse et difficile.

3° Chauffage direct du composé $MgCl^2 + 6H^2O$ par les gaz d'un foyer où on brûle du charbon contenant une forte proportion d'eau, ou encore en mélangeant de la vapeur aux gaz du foyer.

Ce groupe comprend les brevets : Solway (brevets pris de 1877 à 1888); Ramdohr, 1879; W. Weldon, 1881; Ramdohr, Blumenthal et C°, 1881; A. Vogt, 1885; Neu-Stassfurt, 1885 et 1888, et Vereinigte Chemische Fabriken Leopoldshall, 1887.

Dans ce système, le chauffage de la masse est plus facile et plus économique, mais on observe de grandes difficultés dans la condensation de l'acide chlorhydrique qui se trouve mélangé aux gaz du foyer; il faut, de plus, éviter d'avoir un excès d'oxygène dans les gaz, ce qui donnerait du chlore.

Si on parvenait à surmonter ces difficultés et si le prix de la houille n'était pas trop élevé, ces procédés, et particulièrement ceux de Neu-Stassfurt et de Vereinigte chem. Fabriken Léopoldshall, pourraient fournir l'acide chlorhydrique et ses dérivés à un prix avantageux.

Le procédé Weldon-Péchiney, qu'on ne peut à proprement parler placer dans aucun de ces trois groupes, est celui qui paraît le plus pratique pour préparer l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium. Les appareils Weldon-Péchiney permettent en effet :

1° Un contact intime entre la vapeur et l'oxychlorure de magnésium;

2° Le chauffage de la masse sans présenter les inconvénients cités plus haut;

3° Une bonne condensation qui donne un acide pur et concentré;

4° Les appareils, construits en matériaux réfractaires, résistent très bien aux vapeurs chlorhydriques.

Les inconvénients qu'il présente sont d'abord une grande consommation de combustible et surtout un matériel considérable et coûteux; mais ces inconvénients sont communs à tous les procédés de décomposition du chlorure de magnésium.

II. *Procédés d'extraction du chlore.* — Les procédés qui ont

été proposés pour extraire le chlore du chlorure de magnésium sont : Tilghmann 1847, Clemm 1864, Solway 1877-1888, Ramdohr 1879, Weldon 1881, Ramdohr, Blumenthal et Cie 1881, Weldon-Péchiney 1881-1887, Vogt 1885, Konther 1887, Heinzerling et Schmid 1887, Schlösing 1887.

Pour dégager le chlore du chlorure de magnésium, il faut se placer dans les conditions suivantes :

1° La solution de chlorure de magnésium doit être mise sous une forme qui permette à l'air de pénétrer facilement dans la masse pour l'oxyder ;

2° La teneur en eau doit être réduite au minimum, afin d'obtenir le moins possible d'acide chlorhydrique ;

3° L'oxychorure de magnésium doit être porté rapidement à la température à laquelle il s'oxyde.

La magnésie est le produit qui se prête le mieux à être mélangé au chlorure pour l'amener sous la forme voulue ; de cette façon la seconde condition que nous venons d'indiquer est facile à réaliser.

L'oxychlorure est très mauvais conducteur de la chaleur et il est très difficile de le porter à la température voulue dans les fours ordinaires ; on n'y arrive qu'en dépensant de fortes quantités de combustible, d'autant plus que l'opération ne peut pas se faire dans des chaudières en fonte qui seraient attaquées. On a proposé, il est vrai, de recouvrir celles-ci d'un revêtement en briques réfractaires ; mais cela présente des inconvénients, la chaleur se propageant très mal dans ces appareils et les matériaux se dilatant inégalement.

Les appareils Weldon-Péchiney réalisent d'une façon très originale le chauffage rapide de cette masse (1).

Schlœsing a proposé un oxydeur d'un fonctionnement continu dans lequel l'oxychlorure est porté progressivement à la température voulue. Toute la chaleur nécessaire est fournie à la masse par de l'air surchauffé à 760°. Cet appareil semble assez pratique, à condition d'employer l'oxychlorure moulé en briquettes ; mais la préparation de l'oxychlorure de magnésium anhydre, préparé comme il l'indique dans la première partie de son brevet, produit une perte de 37 0/0 du chlore du chlorure de magnésium à l'état d'acide chlorhydrique. C'est le point faible du procédé Schlœsing.

Le procédé Weldon-Péchiney est jusqu'à présent celui qui donne les meilleurs résultats.

(1) Voir pour la description de ce procédé la conférence faite à la Société chimique de Paris par notre regretté collègue M. Millot, et *Jahresbericht der chem. Technologie für* [illegible], p. 447.

L'auteur indique quelques perfectionnements qu'on pourrait apporter à ce procédé :

1° Il se dégage toujours de l'acide chlorhydrique pendant le séchage de l'oxychlorure et on pourrait facilement le condenser;

2° On pourrait gagner du temps et avoir des gaz plus riches en chlore en oxydant avec de l'air fortement surchauffé;

3° On pourrait absorber par la magnésie l'acide chlorhydrique mélangé au chlore, d'après les indications du brevet Mond et Eschellmann (D. R. P. n° 44106, 13 janvier 1888); en oxydant ensuite l'oxychlorure formé, on obtiendrait ainsi cet acide chlorhydrique sous forme de chlore;

4° On pourrait employer l'appareil de Schlœsing;

5° On pourrait utiliser le chlore pour la fabrication du chlorure de chaux; on peut, en effet, condenser le chlore des gaz qui en renferment 6-8 0/0.

Le prix de l'installation du procédé Weldon-Péchiney est beaucoup plus élevé, le double environ, de celui nécessaire pour l'ancien procédé Weldon, et on n'est pas encore fixé sur l'importance des frais qu'entrainera la réparation des appareils.

D'après l'auteur, le procédé Weldon-Péchiney est, de tous les procédés proposés pour retirer le chlore du chlorure de magnésium, le seul qui ait des chances d'entrer dans la pratique.

Son application à la fabrication du chlorate de potasse par le procédé Muspratt et Eschellmann a donné de bons résultats (D. P. n°s 26698 et 27730, Technisch-Chemisches Jahrbuch 1889, p. 102.) A. et P. B.

Préparation de l'acide chlorhydrique et de la magnésie au moyen du chlorure de magnésium; P. de WILDE [D. R. P. n° 50155 (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1890, p. 57)]. — L'auteur met en pratique la réaction d'Eschellmann (D. R. P. n° 17058), qui consiste à calciner le mélange de chlorure de magnésium et de sulfate de magnésie, et celle de Konther (D. R. P. n° 41351), qui consiste à calciner le mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de calcium. Seulement, au lieu de traiter par l'eau le sulfate basique de magnésie ou le mélange de magnésie et de chlorure de calcium, il pulvérise ce résidu calciné et le mélange avec une solution de chlorure de magnésium, par exemple, celle qu'on obtient comme résidu du traitement de la carnallite à Stassfurt. La masse est chauffée jusqu'à consistance pâteuse, puis calcinée dans un four à sulfate de soude.

Le résidu, qui s'enrichit ainsi en magnésie, est traité comme

précédemment et peut servir une deuxième et même une troisième fois à décomposer une nouvelle quantité de chlorure de magnésium. On obtient enfin un résidu riche en magnésie, qu'on traite par l'eau bouillante; on enlève ainsi le sulfate de magnésie ou le chlorure de calcium qui rentre dans la fabrication. Quant au résidu d'hydrate de magnésie insoluble, on le calcine et on obtient la magnésie. L'auteur affirme qu'il retire ainsi plus de 90 0/0 du chlore du chlorure de magnésium sous forme d'acide chlorhydrique.

A. et P. B.

État actuel de la question de la décomposition du chlorure de magnésium; Dr R. NAHNSEN (*Zeit. f. angew. Chem.*, 1889, p. 673). — Ce mémoire est une critique de celui d'Eschellmann dont nous avons donné précédemment une analyse, particulièrement en ce qui concerne l'appréciation de cet auteur sur le procédé Weldon-Péchiney.

Depuis plusieurs années on cherche dans les usines de Stassfurt un moyen pratique de retirer le chlore du chlorure de magnésium des eaux-mères provenant de l'extraction des sels de potassium, soit sous forme de chlore, soit sous forme d'acide chlorhydrique. Ce problème présente une grande importance et sa solution pourrait amener une véritable révolution dans la grande industrie chimique.

Eschellman préconise pour cela le procédé Weldon-Péchiney. L'auteur, qui a appartenu à cette industrie pendant plusieurs années, croit pouvoir juger la question avec connaissance de cause et cherche à montrer que les industriels de Stassfurt n'ont pas besoin de ce procédé et n'ont, du reste, aucun intérêt à l'adopter. Il rappelle d'abord en quoi consiste la méthode Weldon-Péchiney et montre toutes les difficultés qu'il a fallu surmonter pour rendre pratique un semblable procédé.

Il se demande alors quels peuvent bien être les avantages d'un procédé qui exige tant de main-d'œuvre, une telle complication d'appareils et une si grande dépense en combustible.

Il ne voit pas quel avantage on pourrait retirer à Stassfurt de l'adoption de ce procédé. Là, en effet, la magnésie ne doit pas rentrer dans le travail et ne reste pas continuellement dans le cycle des opérations. Dans ces conditions, il est désavantageux d'obtenir de la magnésie renfermant 10 0/0 de chlore ou 15 0/0 de chlorure de magnésium; en outre on ne peut obtenir, même dans les meilleures conditions, que des gaz contenant 5 à 7 0/0 de chlore.

Selon lui Eschellmann juge avec trop de complaisance le procédé Weldon-Péchiney, et a tort de ne pas voir les conditions spéciales dans lesquelles on se trouve à Stassfurt et de conclure en disant que le sort de l'industrie de Stassfurt était lié à celui du procédé Weldon-Péchiney. A sa connaissance, en effet, personne à Stassfurt ne songe à adopter le procédé.

Du reste les résultats obtenus à Stassfurt, avec des procédés similaires, imaginés sur place, sont venus confirmer l'opinion de l'auteur.

Tout en reconnaissant la science qu'il a fallu mettre en œuvre pour rendre pratique ce procédé, il doute que l'on soit dans la bonne voie.

On a créé selon lui et surmonté des difficultés qui peuvent être complètement évitées. Ainsi, au lieu de préparer de l'oxychlorure de magnésium à 23 0/0 de chlore et 29 0/0 d'eau, on peut arriver plus facilement, plus rapidement et sans perte de chlore à obtenir un oxychlorure contenant 45 à 50 0/0 de chlore et 10 à 12 0/0 d'eau? Avec un four absolument différent de celui de Weldon-Péchiney on peut obtenir, outre du chlore et de l'acide chlorhydrique, de la magnésie ne contenant plus que 2,3 0/0 de chlorure de magnésium. C'est le résultat que l'auteur a obtenu avec un four d'essai qu'il a exprimenté et qui a marché pendant trois semaines.

Comme dernier perfectionnement, l'auteur conclut de ses expériences personnelles qu'il serait possible de construire un four à décomposition, divisé en plusieurs compartiments chauffés par un foyer unique, dans lequel on pourrait verser à une des extrémités la solution de chlorure de magnésium et recueillir la magnésie à l'autre extrémité?

Les deux usines de Stassfurt dans lesquelles on a surtout étudié la décomposition du chlorure de magnésium sont les Vereinigten chemischen Fabriken de Leopoldshall et la saline de Neu-Stassfurt. Ces deux usines exploitent leurs propres brevets, dans lesquels il est facile de reconnaître l'influence du procédé Weldon-Péchiney. L'apparition de ce procédé a, en effet, remis à l'ordre du jour ce problème qu'on avait cherché en vain à résoudre autrefois en Allemagne.

Les Vereinigten chemischen Fabriken de Leopoldshall ont fait breveter l'idée de mouler l'oxychlorure de magnésium en briquettes poreuses (D. R. P. 25 juin 1887, n° 43500) qui sont ensuite empilées dans un four vertical et chauffées par un courant d'air chaud circulant dans les intervalles ainsi ménagés (D. R. P. n° 49050).

Les brevets de la saline de Neu-Stassfurt (D. R. P. nos 36673, 46215, 47013, 48552) sont relatifs à la construction de fours permettant de mieux suivre la décomposition du chlorure de magnésium et de mieux utiliser la chaleur des gaz du foyer. Ce sont de longs moufles dans lesquels on fait cheminer progressivement la masse, au fur et à mesure que sa décomposition est plus avancée, en sens inverse de la marche des gaz chauds; elle est ainsi en contact avec les parties de plus en plus chaudes du four et arrive à l'extrémité à l'état de magnésie.

Heinzerling et Schmid (D. R. P. n° 41996, 24 mars 1887) (*Zeit. f. angew. Chem.* 1888, p. 57) superposent plusieurs de ces moufles. Mais il serait intéressant de savoir ce que dureront dans la pratique des fours ainsi construits, qui n'ont rien de commun, il faut le reconnaître, avec les appareils Weldon-Péchiney. On peut faire la même observation pour le four tout à fait original breveté par Mond (D. R. P. n° 45740. Technisch chemisches Jahrbuch 1888-1889, p. 104) et construit en fonte qui résistera probablement peu de temps aux gaz chlore et acide chlorhydrique.

Le procédé Weldon-Péchiney a été surtout un succès pour les ingénieurs qui ont eu à surmonter des difficultés considérables. L'auteur rappelle l'exemple de MM. Solvay, qui ont dû à leur profonde connaissance de l'art de l'ingénieur de pouvoir surmonter toutes les difficultés qui se présentaient dans la question de la fabrication de la soude par l'ammoniaque; mais ici, selon lui, on a trop négligé le côté chimique de la question, et c'est seulement par la collaboration bien entendue du chimiste et de l'ingénieur qu'on pourra résoudre d'une façon définitive ce problème de la décomposition du chlorure de magnésium. A. et P. B.

Fabrication du chlore et de l'acide chlorhydrique au moyen du chlorure de magnésium; D. GAMBLE [Saint-Helens, Eng. Pat. n° 11581, 11 août 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. 8, p. 776)]. — L'auteur du brevet décrit un procédé de traitement du mélange de chlorure et d'oxyde de magnésium tel qu'on l'obtient dans le procédé Weldon-Péchiney, permettant d'en retirer le chlore qu'il renferme en partie à l'état de chlore libre, en partie à l'état d'acide chlorhydrique, et les appareils employés à cet effet. En principe, on chauffe ce mélange dans un four tournant, dans un courant d'air surchauffé, et les gaz sortant de l'appareil sont traités à la façon ordinaire, pour condenser séparément le chlore et l'acide chlorhydrique qu'ils renferment.

Dans le premier procédé décrit par l'auteur, la masse solide

(mélange de chlorure et d'oxyde de magnésium) est introduite dans un cylindre tournant où elle est portée à haute température et séchée complètement ; pendant l'opération, il se dégage principalement de l'acide chlorhydrique qu'on condense à la sortie de l'appareil. Ainsi séchée, la masse est soumise dans le même appareil à l'action d'un courant d'air fortement surchauffé, tel qu'on l'obtient dans un four Siemens ou Cowper, et qu'on fait passer jusqu'à ce que le dégagement de chlore ait cessé.

L'auteur décrit un autre appareil composé de deux cylindres tournants, superposés, dont on trouvera le croquis dans le mémoire. La matière est chargée dans le cylindre supérieur où se fait la dessiccation, et tombe alors dans le cylindre inférieur, divisé par une cloison transversale en deux parties qu'on charge alternativement.

L'air chaud arrive d'abord dans le compartiment qui a été chargé le premier, passe ensuite dans l'autre compartiment et de là se rend dans le cylindre sécheur supérieur. Une tuyauterie spéciale amène l'air chaud dans l'appareil et des valves convenablement disposées permettent de le faire entrer à l'une ou à l'autre extrémité du cylindre inférieur et de là dans le cylindre supérieur. Les trous d'homme qui servent au chargement des deux cylindres sont placés en regard les uns des autres, de façon à pouvoir faire passer facilement la masse de l'un dans l'autre.

Dans son brevet, l'auteur décrit un troisième appareil, qui consiste en un cylindre tournant de 40 pieds de long sur 6 pieds de diamètre, qui est garni à l'intérieur d'un revêtement en briques réfractaires. La matière est chargée à une extrémité et avance progressivement vers l'autre, où elle se déverse grâce à une saillie pratiquée dans le revêtement en briques réfractaires et disposée en hélice. A. et P. B.

Perfectionnement dans la fabrication du chlore ; H. W. DEACON et F. HURTER [Widnes, Eng. Pat. n° 15063, 19 octobre 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. **8**, p. 779)]. — Ce procédé a pour but l'obtention du mélange d'acide chlorhydrique et d'air secs en proportion voulue qui doit servir à la préparation du chlore par le procédé Deacon. Dans le mélange de sel et d'acide sulfurique en proportions convenables on lance un courant d'air par un tuyau terminé en pomme d'arrosoir et plongeant dans la masse. L'air est ainsi desséché et l'agitation qu'il produit par son passage à travers le bisulfate fondu facilite la décomposition. Les

gaz ainsi obtenus donnent de bons résultats dans les appareils de Deacon. A. et P. B.

Appareil pour liquéfier le gaz chlore; B. WILLCOX [Londres, de la « Badische Anilin und Soda Fabrik » à Ludwigshafen. Eng Pat. n° 13070, 10 septembre 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. **8**, p. 777)]. — L'auteur décrit deux appareils destinés à préparer en grand le chlore liquide, dont l'un est d'un fonctionnement intermittent, l'autre d'un fonctionnement continu. Ces appareils sont représentés dans le mémoire.

En principe, le gaz chlore est amené dans l'une des branches d'un récipient en forme de tube en U et fortement comprimé au moyen d'une pompe qui refoule de l'huile minérale sur l'acide sulfurique dans l'autre branche du tube; le gaz chassé du tube se rend, en passant par un serpentin, dans un récipient où, sous la forte pression qu'il supporte, il se liquéfie. L'appareil est construit en fonte et doublé de plomb. A. et P. B.

Utilisation des solutions de chlorhydrate d'ammoniaque provenant des fabriques de soude à l'ammoniaque; Fl. GILLOTEAUX [D. R. P. n° 49503 (*Zeist. f. angew. Chemie*, 1889, p. 619)]. — Le procédé décrit par l'auteur, qui permet de retirer du chlorhydrate d'ammoniaque à la fois l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique qu'il renferme, est basé sur les réactions suivantes :

1° Lorsqu'on chauffe du chlorhydrate d'ammoniaque avec un bisulfate alcalin, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque du chlorhydrate d'ammoniaque se combine à l'acide libre du bisulfate, pour former du sulfate neutre d'ammoniaque qui reste mélangé au sulfate neutre alcalin, autre produit de la réaction. Cette réaction est représentée par les équations suivantes :

$$2NaHSO^4 + 2AzH^4Cl = 2HCl + (AzH^4)^2SO^4 + Na^2SO^4,$$

$$2(AzH^4)HSO^4 + 2AzH^4Cl = 2HCl + 2(AzH^4)^2SO^4.$$

2° On sépare l'ammoniaque du mélange des deux sulfates neutres en les chauffant dans un courant de vapeur d'eau (d'après le procédé Carey et Hurter). On condense l'ammoniaque à la manière ordinaire et le sulfate acide régénéré peut rentrer dans le travail et servir à décomposer de nouvelles quantités de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$(AzH^4)^2SO^4 + Na^2SO^4 + H^2O = 2AzH^3 + 2NaHSO^4 + H^2O,$$

$$(AzH^4)^2SO^4 + H^2O = AzH^3 + (AzH^4)HSO^4 + H^2O.$$

On emploie de préférence le bisulfate d'ammoniaque, qui est plus facile à préparer et dont on peut retirer l'ammoniaque plus facilement et plus complètement que du mélange des sulfates neutres de soude ou de potasse et d'ammoniaque.

Dans la pratique, on chauffe dans un cylindre de fonte le sulfate neutre d'ammoniaque à 200° environ, température à laquelle il se décompose en ammoniaque et sulfate acide. Pour éviter les pertes d'ammoniaque et faciliter la réaction, on veille, surtout vers la fin de l'opération, à ce que la vapeur d'eau arrive en quantité suffisante dans l'appareil. Dès que le degagement d'ammoniaque est à peu près terminé, on cesse de chauffer, on vide l'appareil et on reçoit le bisulfate fondu dans un bac disposé à cet effet.

On obtient le chlorhydrate d'ammoniaque à l'état cristallin par concentration des solutions provenant de la préparation de la soude à l'ammoniaque et on peut l'avoir plus pur par sublimation.

Le bisulfate est, après refroidissement, broyé grossièrement, puis mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque en proportion telle que l'on ait toujours dans le mélange un excès d'acide libre. On chauffe la masse jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé. A la sortie de l'appareil, les gaz sont lavés dans une tour avec de l'acide sulfurique à 60° B., pour retenir le chlorhydrate d'ammoniaque et l'ammoniaque qui peuvent être entraînés.

L'acide chlorhydrique est condensé à la manière ordinaire ou employé directement à la fabrication du chlore.

Le sulfate neutre d'ammoniaque résultant de la réaction est traité comme il a été dit précédemment et donne ainsi du sulfate acide d'ammoniaque et de l'ammoniaque. A. et P. B.

Fabrication de la magnésie au moyen du chlorure de magnésium (*Zeit. f. ang. Chemie*, 1889, p. 619). A Neu-Stassfurt on emploie, pour préparer la magnésie au moyen du chlorure de magnésium, une série de longs fours à moufle superposés, indépendants. Ces fours sont étagés, disposés suivant des lignes brisées, parallèles, à trois branches dont les deux extrêmes sont horizontales et réunies par la troisième, formant plan incliné ; ils sont séparés les uns des autres dans toute leur longueur par des carneaux servant au passage des gaz chauds du foyer. Ce dispositif a l'avantage de permettre de ne faire marcher que le nombre de fours voulu pour les besoins du moment.

On place d'abord le chlorure de magnésium sur la partie la plus élevée de la sole de chaque four et, à mesure que la décomposition avance, on pousse la matière vers la partie la plus basse et aussi la plus chaude du four.

La masse avance ainsi en sens inverse de la direction suivie par les gaz du foyer dans les carneaux supérieurs et inférieurs et arrive finalement à la partie inférieure, où la température est plus élevée et où on fait arriver l'air ou la vapeur d'eau. Les gaz qui se dégagent, le chlore ou l'acide chlorhydrique, s'échappent par des conduits latéraux partant de la partie supérieure des fours, et on les condense à la manière ordinaire.

Le chauffage peut se faire au moyen d'un foyer unique dont les gaz chauds parcourent simultanément tous les carneaux, ou bien au moyen de foyers indépendants en nombre égal à celui des fours.

A. et P. B.

Perfectionnement dans la fabrication de la soude, de la potasse et du chlore; W. P. THOMPSON [Eng. Pat. n° 13306, 14 septembre 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. **8**, p. 778)]. On électrolyse une solution de chlorure de sodium ou de potassium dans un bac divisé en deux compartiments par une cloison poreuse, et on recueille le chlore qui se dégage. Il se forme en même temps l'hydrate correspondant au chlorure employé; on fait passer dans la solution de l'acide carbonique, qui le transforme en bicarbonate, que l'on convertit ensuite en carbonate par les méthodes connues. On maintient constant le niveau des liquides dans l'appareil au moyen de tuyaux d'alimentation fonctionnant automatiquement. A. et P. B.

Perfectionnements dans la fabrication du chlore, des alcalis et des sels alcalins au moyen des chlorures de sodium et de potassium; T. PARKER et **E. ROBINSON** [Wolverhampton, Eng. Pat. n° 14199, 3 octobre 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. **8**, p. 778)]. — On électrolyse, dans un récipient approprié, la solution des chlorures sans faire usage de vase poreux ou de diaphragme. Pendant le passage du courant, on fait arriver dans la solution, et de préférence sous pression, un courant de gaz carbonique; l'hypochlorite formé d'abord est ainsi transformé en carbonate correspondant au chlorure employé. On produit l'acide carbonique nécessaire par la calcination du calcaire et la chaux résultant de l'opération peut servir à la caustification du carbonate obtenu. A. et P. B.

Perfectionnements dans la fabrication du chlore sous forme de solution, et appareils employés à cet effet; J. GREENWOOD [Londres, Eng. Pat. n° 14239, 3 octobre 1888 (*J. of. ch. Ind.*, t. **8**, p. 779)]. — Le chlore est produit par l'electrolyse du sel marin. L'appareil se compose d'un grand bac dans lequel sont disposés une série de charbons fixés à un anneau et tous reliés au pôle négatif d'un générateur d'électricité. Au centre du bac est placé un vase poreux dans lequel sont également disposés des charbons reliés au pôle positif. On fait arriver dans le bac par une tuyauterie spéciale et en réglant convenablement l'écoulement une solution concentrée de chlorure de sodium; dans le vase poreux on fait couler de l'eau, qui dissout le chlore produit au pôle négatif par l'électrolyse du chlorure de sodium. On règle l'écoulement de l'eau dans le vase poreux pour obtenir une solution de chlore au degré voulu. A. et P. B.

Perfectionnement dans la fabrication du chlore; A. CAMPBELL [Londres et W. Boyd, Eng. Pat. n° 11056, 11 décembre 1888 (*J. of. Chem. Ind.*, t. **8**, p. 983)]. — Au lieu de faire agir la solution aqueuse d'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse ou de faire arriver le gaz chlorhydrique dans de l'eau tenant une suspension du bioxyde de manganèse, l'auteur fait arriver le gaz chlorhydrique dans une solution de sulfate de manganèse à laquelle il ajoute du bioxyde de manganèse. Dans ces conditions, le bioxyde de manganèse dégage, non plus le tiers environ du chlore de l'acide chlorhydrique comme dans le procédé ordinaire, mais, grâce à l'acide sulfurique qu'on ajoute à la liqueur pendant l'opération, on a un rendement beaucoup plus grand en chlore.

La liqueur, qui s'enrichit de plus en plus en sulfate de manganèse par suite d'additions répétées de bioxyde de manganèse, est concentrée. Le sulfate de manganèse ainsi séparé est traité, en solution aqueuse, par du carbonate d'ammoniaque,qui précipite du carbonate de manganèse, qu'on transforme en bioxyde par les procédés connus. A. et P. B.

Fabrication de l'iode par électrolyse des iodures; T. PARKER et A. ROBINSON (Wolverhampton, Eng. Pat. n° 11479, 9 août 1888 (*J. of. Chem. Ind.*, t. **8**, p. 817). — L'appareil décrit par les auteurs se compose d'un vase divisé en deux compartiments par une cloison poreuse. Dans un compartiment on place une solution de soude caustique dans laquelle on plonge la

cathode en fer. Dans l'autre on place une solution d'iodure alcalin et l'anode en platine ou tout autre métal inattaquable. Cette solution est acidulée par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, ou mieux additionnée d'un sulfate soluble, tel que ceux de magnésium, de sodium ou de potassium, qui, étant électrolysé en même temps que l'iodure, fournit la quantité voulue d'acide. L'iode se précipite d'après les réactions suivantes :

$$10KI + 5SO^4H^2 = 5SO^4K^2\ 10HI,$$

$$2KIO^3 + SO^4H^2 = SO^4K^2 + 2HIO^3,$$

$$2HIO^3 + 10HI = 6H^2O + 12I.$$

Les solutions doivent être moyennement concentrées ; l'iode qui se rassemble à l'électrode positive est lavé, puis séché dans un courant d'air chaud. A. et P. B.

Purification des soudes Leblanc et séparation sous forme d'ammoniaque des cyanures qu'elles renferment; T.-L. HAWLICZEK (*J. of. Chem. Ind.*, t. **8**, p. 351). — On sait que certains produits contenus dans les soudes brutes gênent considérablement dans le traitement ultérieur pour obtenir des sels de soude et de la soude caustique incolores et de bonne qualité. Ce sont principalement les cyanure, ferrocyanure, sulfocyanure, cyanate et sulfure de sodium qui se forment en plus ou moins grande quantité dans le travail. Les cyanures prennent naissance dans les fours à main ou dans les fours tournants, aux dépens de l'azote que renferme le charbon introduit dans le mélange Leblanc. La proportion de cyanures formés est d'autant plus grande que le charbon est plus riche en azote, et on peut augmenter cette proportion en introduisant dans le mélange du charbon très azoté.

Depuis l'apparition des soudes à l'ammoniaque, qui sont d'une grande pureté et d'une parfaite blancheur, on a cherché à améliorer la qualité des soudes Leblanc.

On admet généralement que la teinte des soudes Leblanc est due à la petite quantité de fer existant dans les lessives à l'état de ferrocyanure, et on a cherché des moyens pour détruire ces cyanures, soit dans les soudes brutes, soit dans les lessives. Parmi les nombreux procédés proposés, l'auteur rappelle ceux de Péchiney, Walter Weldon, Mactear, Hurter, etc.

Les premières tentatives pour détruire les cyanures et recueillir l'ammoniaque résultant de cette décomposition furent faites par T. Mathieson et J. Hawliczek. Leur procédé, breveté (Eng. Pat.,

n° 5456, 1836), repose sur le principe suivant : si l'on traite un ferrocyanure alcalin par la vapeur d'eau à une température inférieure à celle de la dissociation de l'ammoniaque, ces composés sont détruits en donnant de l'ammoniaque et du carbonate de soude d'après l'équation :

$$Na^4Fe(CAz)^6 + 10H^2O = 2(Na^2CO^3) + 6AzH^3 + 4CO + H^2 + Fe.$$

La réaction se passe ainsi lorsque la température est maintenue entre 680 et 780° F. En opérant sur des cyanures purs, l'auteur a toujours obtenu des rendements théoriques d'ammoniaque et de carbonate de soude.

Les cyanures contenus dans les soudes brutes sont de même décomposées intégralement. Les soudes sont ainsi complètement débarrassées de cyanures, mais, à part cela, leur composition reste la même. L'ammoniaque formée dans la réaction est entrainée par la vapeur et peut être condensée et employée à la fabrication des sels ammoniacaux. Il est nécessaire de faire remarquer que, dans cette opération, le succès dépend de l'état physique de la matière ; si elle est en gros morceaux, elle doit être très poreuse ; si elle est compacte, il faut la pulvériser pour que la vapeur d'eau puisse agir plus uniformément.

L'auteur décrit alors les appareils qu'il emploie pour cette opération. L'installation complète comprend :

1° Un broyeur pour réduire la soude brute en morceaux de grosseur régulière (de 0m,075 à 0m,125 de diamètre) ;

2° Un élévateur pour amener la matière dans les appareils où se fait la décomposition ;

3° Les chaudières où la matière est soumise à l'action de la vapeur d'eau ;

4° Les appareils de condensation des vapeurs ammoniacales.

Dans son installation l'auteur a trois chaudières cylindriques, verticales, closes, en tôle, placées dans un massif en briques réfractaires et disposées sur des colonnes en fer, de façon à faciliter la vidange. Elles portent à la partie supérieure un trou d'homme pour le chargement, et sous l'appareil est disposé un bac pour recevoir les produits traités. Elles sont chauffées à 600-700° F. par un foyer spécial. Un tuyau amène la vapeur surchauffée par le haut de l'appareil, et à la partie inférieure se trouve un tube d'échappement pour la vapeur d'eau et les vapeurs ammoniacales qui sont amenées au condenseur.

L'auteur a indiqué en outre des dispositifs permettant de faire passer les vapeurs méthodiquement dans deux ou trois appareils,

de façon à obtenir des liqueurs ammoniacales plus concentrées contenant 10 à 15 0/0 d'ammoniaque.

Deux ouvriers suffisent pour manœuvrer l'appareil, un pour le jour et l'autre pour la nuit; la dépense occasionnée par ce traitement est du reste très faible.

Les expériences faites par l'auteur sont de deux sortes :

1° Celles qui ont pour but la décomposition par la vapeur des cyanures contenus dans les soudes brutes du procédé Leblanc et l'obtention de l'ammoniaque résultant de la décomposition ;

2° Celles faites dans le but d'augmenter la proportion des cyanures en introduisant des charbons très azotés dans le mélange.

Pour doser le cyanogène total contenu dans les soudes brutes et avoir la quantité d'ammoniaque qu'elles peuvent fournir par son traitement, l'auteur opère de la façon suivante :

On place 100 grammes du produit pulvérisé dans un tube en fer de $0^m,018$ de diamètre et de $0^m,750$ de long entre deux tampons d'amiante. Le tube ainsi garni est chauffé au rouge sombre, puis on fait passer un courant de vapeur d'eau et on recueille les vapeurs alcalines qui se dégagent à l'autre extrémité dans un volume donné d'acide normal. L'opération est terminée en un quart d'heure.

Les résultats obtenus sont un peu plus élevés que ceux fournis par la méthode de Hurter, car on décompose dans ces conditions non seulement les ferrocyanures, mais aussi les sulfocyanures et les cyanates.

L'auteur donne ensuite une série de tableaux montrant les résultats des expériences faites par lui dans l'usine de W. Gossage et sons à Widnes et dans l'usine N. Mathieson et Cie.

Dans ces expériences, la soude fut maintenue à 700-800° F., et la vapeur était surchauffée à 500-550° F. Au-dessus de 800° F., l'ammoniaque formée par l'action de la vapeur sur les cyanures est détruite. Il peut même se produire une réaction inverse, c'est-à-dire que du cyanure peut prendre naissance aux dépens de l'ammoniaque. Il est bien connu en effet qu'on peut produire des cyanures au moyen de l'ammoniaque dans ces conditions. D'autre part, si la température est inférieure, les cyanures ne sont pas décomposés par la vapeur d'eau.

EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURES de la masse.	TEMPÉRATURES de la vapeur surchauffée.	DURÉE du traitement.	AzH^3 0/0 dans le produit brut.	AzH^3 0/0 après le traitement.	RÉSULTATS rapportés à AzH^3 0/0 Décomposé.	RÉSULTATS rapportés à AzH^3 0/0 Restant dans la masse.	RÉSULTATS rapportés à AzH^3 0/0 Retrouvé.
			h. m.					
I........	740°F.	560°F.	3 50	0,088	0,00572	93,5	6,5	93,5
II........	730	550	3 40	0,0833	0,00458	94,5	5,5	94,5
III........	730	550	»	0,0816	0.01068	86,9	13,1	86,9
IV........	750	550	»	0,0600	0,01194	80,1	19,9	80,1
V........	740	570	»	0,0610	0,00549	91,0	9,0	91,0

Ce tableau montre qu'on décompose ainsi 90 à 95 0/0 des cyanures.

Les échantillons traités ici ne contenaient que très peu de cyanures ; cependant le rendement calculé sur ces chiffres pour un traitement de 250 tonnes par semaine fournirait 80 tonnes de sulfate d'ammoniaque par an qui, comptés au prix actuel, représenteraient environ 20,000 à 22,500 francs.

Les soudes ainsi traitées ne sont du reste aucunement altérées ; il y a plus, les sulfures disparaissent dans la proportion de 30 à 40 0/0. C'est ce qui ressort du tableau suivant :

EXPÉRIENCES.	Na^2O 0/0 dans le produit brut.	Na^2O 0/0 après traitement.	SULFURES 0/0 dans le produit brut.	SULFURES 0/0 après traitement.	SULFURES 0/0 décomposés.
I..................	27,07	27,5	0,531	0,278	47,65
II..................	24,8	24,2	0,215	0,176	18,20
III..................	25,8	25,8	0,320	0,242	24,40
IV..................	25,8	25,8	0,265	»	»

La formation des cyanures n'étant plus un inconvénient dans la fabrication et ces produits prenant une certaine valeur par l'ammoniaque qu'ils peuvent fournir, on peut chercher à favoriser leur formation dans les soudes brutes, et de cette façon utiliser, si c'est possible, tout l'azote que contient le combustible introduit dans le mélange.

Au sujet de la formation des cyanures dans les soudes, l'auteur fait ressortir les deux points suivants :

1° Il est maintenant généralement admis que la formation des cyanures dans les fours à soude est due à la présence de matières azotées dans le charbon, et non à l'action de l'azote des gaz du foyer sur l'alcali chauffé à haute température en présence de matières hydrocarbonées. On en déduit que, plus le combustible sera riche en azote, plus on obtiendra de cyanures;

2° On croyait qu'une température élevée dans le four était favorable à la formation des cyanures; mais, d'après lui, on trouve plus de cyanures lorsqu'on travaille à une température relativement basse.

L'auteur a fait de nombreuses expériences pour établir les conditions les plus favorables à la formation des cyanures. Il a opéré notamment sur des mélanges dans lesquels les proportions ordinaires du mélange Leblanc étaient plus ou moins modifiées, en prenant toujours des houilles riches en azote. Il donne dans un tableau le résultat de ses expériences. Il est parvenu à retrouver dans la soude, sous forme de cyanures, 90 0/0 de l'azote du charbon employé.

Comme conclusion de ces expériences, l'auteur montre que si l'on veut augmenter la formation des cyanures dans la soude il faut :

1° Employer des combustibles riches en azote;

2° La dernière addition de charbon dans le four doit être faite un peu avant le moment où la masse s'épaissit. On peut ainsi ajouter sans inconvénient un tiers de la quantité totale du charbon nécessaire;

3° Maintenir dans le four une température relativement basse, surtout vers la fin.

Des recherches de l'auteur, il résulte donc que l'on peut régulariser la formation des cyanures dans les fours à soude, que leur présence dans la soude n'est plus un inconvénient, puisqu'on peut les détruire et récupérer sous forme d'ammoniaque l'azote qu'ils renferment et obtenir ainsi des soudes d'une grande pureté.

A. et P. B.

Action du carbonate de chaux sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque; H. SCHREIB (*Zeits. fur angew. Chemie*, 1889, p. 211). — Le carbonate de chaux est sans action à froid sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque, mais si l'on chauffe il y a décomposition d'après l'équation :

$$2AzH^4Cl + CO^3Ca = (AzH^4)^2CO^3 + CaCl^2.$$

L'auteur montre, par une série d'expériences de laboratoire, que la présence d'une petite quantité de chlorure de magnésium n'a pas d'influence sur la réaction, que la décomposition est complète en présence d'un excès de l'un ou l'autre des corps réagissant, bien que les dernières portions soient plus difficiles à décomposer, et que le degré de finesse du carbonate de chaux a une grande influence sur la rapidité de la réaction.

Cette réaction, donnant de l'acide carbonique en même temps que de l'ammoniaque, pourrait être appliquée au traitement des solutions de chlorhydrate d'ammoniaque qu'on obtient dans la fabrication de la soude à l'ammoniaque, si la décomposition se faisait plus rapidement.

L'auteur est d'avis que l'on pourrait activer la réaction en employant le carbonate de chaux précipité, qu'on obtient dans la fabrication de la soude caustique, et en ajoutant à la fin de l'opération un peu de chaux vive pour terminer la réaction.

L'auteur fit ces essais de la façon suivante : 5 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque, dissous dans l'eau, furent chauffés avec 72 grammes de différents échantillons de carbonate de chaux finement pulvérisé. Dans le ballon où se trouvait le mélange, il faisait passer un courant de vapeur d'eau, de façon à entraîner le carbonate d'ammoniaque formé, qui était recueilli dans 20 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. A chaque opération il notait le temps nécessaire pour amener la saturation de cette liqueur. Le tableau suivant donne la moyenne de deux expériences faites avec chaque échantillon de carbonate :

	Marbre.	Calcaire ordinaire.	CO^3Ca de la caustification.	CO^3Ca précipité.
20cc SO^4H^2 normal, soit 1,070 gr $AzH^4.Cl$ ou 21,40 déc. en min.	18	7	5	7
20 — 1,070 — 21,40 — .	23	11	5	8
20 — 1,070 — 21,40 — .	31	37	27	22
20 — 1,070 — 21,40 — .	64	54	32	25
13 — 0,695 — 13,91 — .	88	78	55	43
93 — 4,975 — 99,52 — .	224	187	124	105

Il chauffa ensuite 5 grammes de chaque carbonate avec 200 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0 de chlorhydrate d'ammo-

niaque; voici le temps nécessaire pour dissoudre tout le carbonate :

5^{gr} de carbonate de chaux fraîchement précipité........	43	minutes
5^{gr} de carbonate de chaux précipité depuis quelque temps	55	—
5^{gr} de calcaire ordinaire...........................	90	—
5^{gr} de marbre..	120	—

La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par le carbonate de chaux fournit de suite du carbonate d'ammoniaque, et il ne faut plus ainsi qu'une molécule d'acide carbonique pour précipiter le bicarbonate de soude. Mais cet avantage est compensé par la grande durée de l'opération et par la dépense que nécessite la pulvérisation du calcaire, opération qui est plus coûteuse que la calcination.

L'auteur fait observer que ce procédé n'est guère applicable dans les établissements où la décomposition des solutions de chlorhydrate d'ammoniaque se fait dans des appareils à marche continue, mais qu'il pourrait l'être dans ceux où les appareils sont disposés de façon à permettre un travail intermittent.

Les carbonates de baryum, de strontium et de magnésium se comportent de même que le carbonate de chaux; le carbonate de magnésium est celui qui paraît le plus actif et le carbonate de strontium est celui qui agit le plus lentement. A. et P. B.

Perfectionnement dans la préparation du phosphate bicalcique précipité ; E. WINSSINGER [Bruxelles, Eng. Pat., n° 17945, 8 décembre 1881 (*J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 284)]. — L'objet de ce procédé est de préparer du phosphate bicalcique précipité, prive de fer et d'alumine et complètement soluble dans le citrate d'ammoniaque. Il fournit comme sous-produits de la soude caustique et du sulfate de chaux.

Le phosphate naturel est attaqué par de l'acide sulfurique en quantité suffisante; on a ainsi une solution d'acide phosphorique impur (A) et un précipité de sulfate de chaux contenant un peu de phosphate, qu'on sépare. On précipite le fer de la solution par l'addition d'une quantité ménagée de carbonate de chaux et de lait de chaux. On passe au filtre-presse et les boues sont mélangées à une nouvelle quantité de la solution d'acide phosphorique impur (A). On obtient ainsi un nouveau précipité de sulfate de chaux et une liqueur à laquelle on ajoute de la chaux jusqu'à commencement de précipitation. On porte cette liqueur à l'ébullition et on y verse une solution de sulfate de soude, de façon à précipiter

toute la chaux qu'elle renferme. On filtre et la solution de phosphate de soude ainsi obtenue est additionnée de carbonate de soude pour séparer les dernières traces de fer. La liqueur, traitée par la chaux, donne un précipité de phosphate de chaux pur et de la soude caustique reste en solution. En ajoutant ce précipité à la solution de phosphate monocalcique, obtenu plus haut par addition d'un peu de chaux à la solution A, on le convertit en phosphate bicalcique que l'on passe au filtre-presse et qu'on sèche.

A. et P. B.

Nouveau procédé de traitement du carbonate de chaux impur produit dans la fabrication de la soude caustique et dans la régénération du soufre des charrées; R. H. STEEDMAN [Eng. Pat., n° 14026, 29 septembre 1888 (*J. of Ch. Ind.*, 1889, p. 778)]. — On mélange les carbonates de chaux impurs provenant des sources précitées et on les chauffe, de préférence par la vapeur, en agitant au moyen d'agitateurs mécaniques, ou mieux par insufflation d'air. La chaux libre agit sur les composés sulfurés contenus dans le mélange et les convertit en sulfures solubles, qu'on sépare par lavage. Lorsqu'on opère sur les boues du procédé Chance, il faut ajouter au produit une certaine quantité de lait de chaux, et quand on traite les boues de caustification, il faut insuffler de l'air pendant tout le temps de l'opération. Ainsi purifié le produit peut être employé à la fabrication des ciments, etc. A. et P. B.

Épuration des alcools par l'emploi des hydrocarbures; W. S. SQUIRE (*J. of. Chem. Ind.*, t. 8, p. 441). — L'alcool brut des distilleries est toujours plus ou moins impur suivant la matière première employée à sa fabrication et doit toujours être soumis à une série de rectifications. Le problème de l'épuration des alcools bruts par un procedé rapide et peu coûteux a été beaucoup étudié, et présente une grande importance pratique.

En Allemagne, on commence généralement par étendre d'eau l'alcool brut, de façon à le ramener à une teneur de 40 à 50 0/0 d'alcool absolu. On sépare ainsi plus facilement les fusel-oils. Le liquide est alors passé sur du charbon de bois préparé généralement par la calcination du bois de tilleul. L'auteur decrit les appareils employés à cet effet, et un croquis, joint à cette description, montre leur fonctionnement. Ce sont des cylindres en fonte, placés verticalement au nombre de six ou huit, réunis en batterie et com-

muniquant l'un avec l'autre par des tuyauteries convenablement disposées. Ces cylindres de 3 à 4 mètres de haut et 0m,80 de diamètre sont remplis de charbon de bois et on fait circuler l'alcool méthodiquement dans toute la batterie. Après quelque temps le charbon, trop chargé d'impuretés, devient inactif, et il est nécessaire de le changer. Pour cela on isole le cylindre de la batterie, on vide le liquide qu'il renferme et on y fait passer un courant de vapeur d'eau en le mettant en communication avec un condenseur spécial, puis on sort le charbon par un trou d'homme disposé à cet effet. On le remplit ensuite de charbon neuf et on le met de nouveau en communication avec la batterie, de façon qu'il soit le dernier. L'action de la vapeur d'eau ne revivifie pas le charbon, et pour s'en servir de nouveau il est nécessaire de le calciner en vase clos. Le traitement par le charbon est un excellent moyen de purification des alcools, bien qu'il ne les débarrasse pas complètement des impuretés qu'ils renferment. L'alcool est ensuite rectifié dans un appareil Savalle et fournit environ 3 à 4 0/0 de produits très volatils, aldéhyde et éthers à point d'ébullition peu élevé, puis environ 10 0/0 d'alcool très pur employé à remonter les vins. On obtient ensuite de l'alcool rectifié et enfin un alcool très impur, renfermant les produits à point d'ébullition élevé. Les queues et les têtes sont généralement réunies, mais ne peuvent plus être purifiées par le charbon.

On sait depuis longtemps que les huiles et les graisses possèdent le pouvoir d'absorber les corps volatils, et particulièrement les principes odorants. Cette propriété a été appliquée à la purification des alcools.

En 1869, Parsons, de New-York, fit breveter l'emploi de la paraffine pour la fabrication des alcools. Dans un premier brevet il ajoutait de la paraffine à de l'alcool à 90°, chauffait de façon à dissoudre ce produit, puis ajoutait de l'eau chaude pour ramener l'alcool à 50 0/0 environ. Par refroidissement, la paraffine se séparait et il décantait l'alcool ainsi purifié. Dans un autre brevet il décrit un procédé qui consiste à faire passer l'alcool à purifier, en vapeur, dans un bain de paraffine maintenue en fusion.

Il recommande aussi pour cet usage l'emploi des autres huiles minérales.

En 1884, Bang reconnut qu'il était préférable d'opérer sur de l'alcool étendu, car les fusel-oils sont peu solubles dans ces conditions, tandis qu'ils sont très solubles dans l'alcool fort ; du reste, l'alcool fort enlève les fusel-oils d'un mélange d'hydrocarbure et

de fusel-oils, et au contraire les hydrocarbures enlèvent les fusel-oils à l'alcool étendu.

Dans son premier brevet, en 1884, Bang propose d'employer l'essence de pétrole. Il fait passer l'essence à travers l'alcool à purifier; celle-ci est ensuite traitée par l'eau, pour enlever l'alcool qui a pu être entraîné, séchée sur du chlorure de calcium, puis lavée avec de l'acide sulfurique concentré, qui dissout les fusel-oils et autres impuretés dont elle est chargée, et enfin amenée sur une couche de marbre pour saturer les traces d'acide sulfurique qu'elle renferme. L'essence ainsi traitée peut rentrer dans le travail.

L'emploi des hydrocarbures volatils ayant soulevé des objections, Bang et Ruffin prirent, en 1886, des carbures à point d'ébullition élevé. L'opération se fait dans des cylindres ou colonnes divisées par des plaques perforées ou remplies de matériaux poreux humectés avec ces carbures. L'alcool est amené dans ces appareils, tombe sur la garniture divisante, et est ainsi en contact intime avec l'huile. On régénère le carbure par un traitement à l'acide sulfurique, qui enlève, sous forme de composés sulfo-conjugués, les fusel-oils dissous.

Bang et Ruffin firent breveter, en 1887, un nouvel appareil. L'alcool à purifier est introduit dans une grande cuve où le carbure est refoulé au moyen d'une pompe; celui-ci arrive dans le fond de la cuve par un tuyau percé de petits trous, traverse l'alcool en fines gouttelettes et se rassemble à la surface, où il est éliminé par un tube de trop-plein. Le carbure, chargé des impuretés de l'alcool, est ainsi amené dans une série de bacs disposés en cascade où il est épuré. Il arrive d'abord dans un bac à chicane où se sépare le liquide plus lourd entraîné mécaniquement, puis il est lavé à l'eau qui enlève les dernières traces d'alcool, déversé successivement dans quatre cuves où il coule sur des débris de verre arrosés d'acide sulfurique concentré et enfin lavé avec une lessive de soude. Il peut alors rentrer dans le travail.

Quant à l'alcool ainsi traité par le carbure, il est additionné d'une certaine quantité d'une lessive de soude caustique, afin de résinifier les aldéhydes qu'il peut encore renfermer.

Ce procédé a l'inconvénient d'être long, le traitement de l'alcool dure environ quarante-huit heures. Au début l'action du carbure est très énergique et celui ci s'écoule très chargé en fusel-oils, mais les dernières impuretés de l'alcool ne s'enlèvent que très difficilement et exigent un lavage prolongé au carbure.

Au mémoire sont joints des croquis très clairs des différents

appareils proposés par Bang et Ruffin, dont nous venons de parler.

En 1887 Bowick proposa un appareil d'un fonctionnement plus rapide, basé sur le principe suivant : si on verse un mélange intime d'alcool, d'eau et de carbure sur un filtre humecté de carbure, le carbure seul passe, et réciproquement.

Cet appareil, dont on trouvera la figure dans le mémoire, consiste en une série de cylindres communiquant entre eux par le haut et par le bas au moyen de tuyauteries spéciales.

A la partie supérieure et à la partie inférieure de chaque cylindre, posé verticalement, est disposé un filtre reposant sur une tôle perforée. On introduit d'abord dans les cylindres de l'alcool étendu, jusqu'au tiers environ de leur hauteur (on mouille ainsi le filtre inférieur), et on achève de les remplir avec le carbure qui humecte le filtre supérieur.

L'alcool à épurer est refoulé au moyen d'une pompe, à la partie supérieure du premier cylindre, dans la couche de carbure par un tuyau terminé en pomme d'arrosoir. L'alcool étendu s'émulsionne ainsi dans le carbure et, étant plus dense, tombe sur le filtre inférieur, qui ne laisse passer que l'alcool faible, tandis que le carbure se rassemble à la partie supérieure. L'alcool filtre donc à la partie inférieure et le carbure à la partie supérieure du cylindre.

L'alcool passe alors dans le cylindre suivant, y arrive de la même façon par un tube terminé en pomme d'arrosoir ; l'épuration se poursuit, il filtre de nouveau et passe de même dans toute la batterie, rencontrant du carbure de plus en plus pur.

L'appareil est disposé de façon à pouvoir renouveler l'hydrocarbure de temps en temps au moyen d'une pompe, qui refoule du carbure pur dans le dernier cylindre de la batterie, en chassant devant lui le carbure impur qui sort par le premier cylindre.

Pendant l'opération des soupapes empêchent le passage du carbure impur d'un cylindre dans celui qui le suit, où il est moins chargé d'impuretés, de sorte que l'épuration est méthodique.

Le carbure employé à la purification de l'alcool est régénéré par un traitement à la vapeur, qui entraîne les fusel-oils qu'il tient en dissolution. Ces produits ayant une certaine valeur, on diminue d'autant le prix de revient du traitement ; c'est là un avantage sur le procédé d'épuration par l'acide sulfurique, dans lequel ils étaient perdus.

Le carbure employé bout vers 360° et ne possède aucune odeur; les fusel-oils y sont très solubles et l'alcool rectifié n'en retient pas traces.

Dans cet appareil le point important consiste à régler convena-

blement la pression de l'alcool à l'arrivée dans le carbure et le diamètre des trous des pommes d'arrosoir, de façon à éviter la formation d'une émulsion trop intime, qui passerait sous forme de lait à travers le filtre inférieur.

La séparation de l'aldéhyde est plus difficile que celle des fusel-oils. Le traitement par le carbure ne l'enlève pas, car elle est insoluble dans ces produits, tandis qu'elle se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'eau. Bang et Ruffin débarrassent l'alcool d'aldéhyde en l'additionnant d'une certaine quantité de soude caustique, qui la résinifie ; mais ce procédé a l'inconvénient de donner naissance à des produits d'une odeur âcre.

La meilleure méthode pour séparer l'aldéhyde est la rectification, qui d'ailleurs est ici nécessaire puisque l'on opère sur de l'alcool étendu ; l'aldéhyde passe au début de l'opération.

En résumé le procédé d'épuration de l'alcool par les carbures est préférable à celui reposant sur l'emploi du charbon. Il donne de meilleurs résultats au point de vue de la séparation des fusel-oils. L'alcool traité par les carbures contient encore, il est vrai, de l'aldehyde et des éthers très volatils, mais il est presque complètement débarrassé des produits de queue.

Le procédé de Bowick est appliqué sur une certaine échelle à Vauxhall ; celui de Rang et Ruffin est appliqué à Paris dans une usine où on épure ainsi environ 10,000 litres d'alcool par jour. Le traitement comprend deux opérations : une rectification pour séparer l'aldéhyde et un traitement au pétrole pour séparer les fusel-oils.

A. et P. B.

Nouvel appareil pour l'épuration des alcools par les carbures ; W. S. SQUIRE [Eng. Pat., n° 2735, 23 février 1888 (*J. of. Chem. Ind.*, t. 8, p. 472)]. — L'auteur épure l'alcool par un traitement aux carbures ; son appareil repose sur le même principe que celui décrit plus haut et breveté par Bowick.

A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 23.4.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 14 MARS 1890.

Présidence de M. Grimaux.

Sont proposés pour devenir membres résidents :

M. Desvignes, 42, rue Saint-Denis, présenté par MM. Choay et Béhal ;

M. Garnier, pharmacien, rue Rochechouart, présenté par MM. Choay et Béhal.

M. L. Bourgeois présente des échantillons de nitrate basique de cuivre $Cu(AzO^3)^2+3Cu(OH)^2$, cristallisés en paillettes vert bleuâtre, dérivant d'un prisme orthorhombique et identiques avec la gerhardtite naturelle. Ce corps a été préparé en chauffant à 130° en tube scellé, pendant quelques heures, un mélange d'azotate de cuivre et d'urée en solution aqueuse. M. Bourgeois a encore obtenu le même sel basique, en cristaux semblables aux précédents, en décomposant lentement de l'azotate de cuivre par l'action d'une chaleur modérée.

M. Cloez a étudié le mécanisme de la formation de l'acide oxytétrique par décomposition du dérivé dibromé de l'éther acétylacétique. En le saponifiant par l'eau et le carbonate de baryum, il a pu élever le rendement ; il a constaté que l'acide oxytétrique a pour formule $C^5H^6O^4$, et qu'il se forme comme produit intermédiaire son éther éthylique $C^5H^5O^4\text{-}C^2H^5$. Par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur une solution alcoolique d'acide oxytétrique, il a obtenu un éther diéthylique $C^5H^4O^4(C^2H^5)^2$.

M. Tissier décrit une amine obtenue par hydrogénation du cyanure de butyle tertiaire. Le chlorhydrate de ce corps fond à 295°. Il a également préparé son chloraurate et son chloroplatinate.

M. Lindet expose deux procédés de laboratoire pour purifier des mélasses contenant des saccharoses capables de s'invertir.

Le premier procédé consiste à déféquer la mélasse au moyen du sous-acétate de plomb, à transformer l'acétate de plomb en excès en acétate de cuivre par l'addition de sulfate de cuivre, et à faire bouillir ensuite, en présence d'une petite quantité d'ammoniaque, avec de l'arsénite de cuivre, pour former l'acéto-arsénite insoluble (vert de Schweinfurt).

Le second procédé, plus efficace et plus pratique, repose sur ce fait inattendu que les mélasses (de sucrerie), étendues de 5 à 10 volumes d'eau et agitées à froid avec du sulfate de bioxyde de mercure, se décolorent souvent complètement en donnant un précipité brun, dont la composition est complexe et qui contient de la matière ulmique, des matières azotées et du mercure; la liqueur est ensuite saturée par l'eau de baryte et soumise à l'ébullition. On peut, en opérant ainsi sur des mélasses très impures, obtenir du premier coup des sucres presque blancs. Pour achever la purification, il est bon de terminer par un traitement à l'alcool éthylique ou méthylique.

M. Béhal a obtenu, par combinaison directe des deux corps, deux composés d'antipyrine et d'hydrate de chloral, l'un fondant à 67°, formé par union d'une molécule de chacun et présentant les réactions à la fois de l'antipyrine et du chloral. L'autre, qui renferme deux molécules d'hydrate de chloral pour une d'antipyrine, fond également à 67°; il est peu stable. L'anhydride acétique le convertit en une acétine fusible à 157°.

SÉANCE DU 28 MARS 1890.

Présidence de M. Grimaux.

Sont nommés membres résidents :

MM. Desvignes et Garnier.

Sont présentés comme membres :

M. Gune, rédacteur du *Moniteur du praticien*, 6, rue Jules-César, présenté par MM. Grimaux et Friedel.

M. Hermann Astié, 26, rue des Écoles, présenté par MM. Grimaux et Friedel.

M. Wladesco a étudié les produits supérieurs qui accompagnent l'alcool méthylique dans l'esprit-de-bois. Il y a rencontré la mé-

thylpropylcétone qu'il a convertie par hydrogénation en méthyléthylcarbinol. Par l'action du perchlorure de phosphore sur ce corps, il a obtenu un amylène chloré que la potasse alcoolique transforme en propylacétylène. Il a également trouvé dans l'esprit-de-bois la méthyléthylcétone.

M. Friedel présente une note de M. Klobb sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les permanganates métalliques. Il décrit les sels de cuivre, de zinc, de nickel, correspondant à la formule $(MnO^4)^2R, 4AzH^3$.

M. Cloez rappelle que M. Gorbow a admis que l'acide oxytétrique était identique à l'acide mésaconique. M. Cloez confirme cette identité et explique la genèse de l'acide mésaconique (oxytétrique) par les réactions suivantes :

$$CHBr^2\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)CO^2C^2H^5 + 2H^2O = CHO\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H + C^2H^6O + 2HBr,$$
$$CHO\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H = CO^2H\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H,$$
$$CO^2H\text{-}CHOH\text{-}CH(CH^3)\text{-}CO^2H = CO^2H\text{-}CH{=}C(CH^3)CO^2H + H^2O.$$

Si ces réactions sont exactes, l'éther acétylacétique dibromé doit, dans les mêmes conditions, donner l'acide fumarique. C'est ce que M. Cloez s'occupe actuellement de vérifier.

M. Engel a oxydé régulièrement l'acide phosphoreux par l'hydrure de palladium obtenu par la réduction d'un sel de palladium à l'aide d'acide hypophosphoreux. Il se dégage de l'hydrogène. L'action de l'hydrure de palladium paraît illimitée.

M. Ferdinand Jean présente au nom de M. Amagat et au sien un appareil, l'oléoréfractomètre, qui permet de reconnaître les diverses huiles d'après leurs indices de réfraction. Les huiles animales dévient vers la gauche de l'appareil, tandis que les huiles végétales dévient vers la droite. Les auteurs montrent que cet appareil peut servir à distinguer les huiles et graisses de diverses provenances et même à les doser dans leurs mélanges. Il peut également servir à constater la pureté des différentes essences.

M. Couturier a obtenu, dans l'action de l'acide sulfurique étendu sur la pinacone, outre la pinacoline, un carbure éthylénique C^6H^{10}, le β-dipropylène, liquide bouillant à 69°,5, ne se combinant ni au chlorure cuivreux, ni au nitrate d'argent ammoniacal; il forme avec le brome un composé cristallisé $C^6H^{10}Br^4$, fusible à 113-114°. Ce carbure se forme aussi dans l'action des anhydrides d'acides sur la pinacone; l'anhydride acétique a donné, outre ce

carbure, l'éther diéthylique de la pinacone $C^6H^{12}(OCOCH^3)^2$ fondant à 63-65°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

M. Béhal présente, au nom de M. Choay et au sien, les combinaisons d'antipyrine et de chloral dont il a entretenu la Société dans la séance précédente.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 40. — Sur la préparation du nitrate basique de cuivre cristallisé et sur son identification avec la gerhardtite ; par M. L. BOURGEOIS.

J'ai eu l'occasion d'annoncer à la Société (*Bull.*, t. **47**, p. 81 que beaucoup de dissolutions salines, chauffées à 130° en tube scellé avec de l'urée, fournissent un dépôt cristallisé de carbonates (calcite, strontianite, withérite, cérusite, etc.). Les sels de cuivre se comportent dans ces conditions d'une tout autre manière : il ne se fait pas de carbonate, le sel passe à l'état de sel basique, en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique lors de l'ouverture du tube. Ainsi le sulfate de cuivre, chauffé avec de l'urée, donne un précipité vert-bleuâtre, formé de cristaux microscopiques de brochantite ; de même avec le chlorure cuivrique on a une poudre microcristalline d'un beau vert, qui est de l'atacamite. Les cristaux de ces deux sous-sels ainsi obtenus sont du reste assez mal formés.

En reprenant la même expérience avec du nitrate de cuivre, j'ai vu le tube se remplir de belles paillettes très minces, d'un bleu verdâtre pâle, que l'analyse a montré être un azotate basique de cuivre, ainsi qu'on le verra plus loin. Or ce corps récemment découvert à l'état naturel mérite de fixer l'attention.

M. Brush a en effet signalé ce produit en cristaux vert foncé avec malachite et cuprite sur des échantillons de l'Arizona, et MM. Wells et Penfield en ont fait une étude complète au point de vue chimique et cristallographique (*Am. J. of sc.*, 3e s., t. **30**, p. 50 ; *Bull.*, t. **48**, p. 264). Les cristaux dérivent d'un prisme orthorhombique de 94°40′ avec les faces de la base et de nombreuses facettes octaédriques ; leur composition chimique répond à la formule $Cu(AzO^3)^2 + 3Cu(OH)^2$, ce qui en fait un nitrate correspondant à l'atacamite $CuCl^2 + 3Cu(OH)^2$ dans la série des chlo-

rures. Ce corps est le premier exemple d'un azotate basique insoluble existant à l'état natif; il y a lieu de remarquer de plus que sa composition répond à celle des nitrates basiques de cuivre artificiels étudiés par divers auteurs, particulièrement par Gerhardt (*C. R.*, t. **, p. 961). Aussi les savants américains ont-ils, à bon droit, dédié l'espèce nouvelle à la mémoire de cet illustre chimiste en lui donnant le nom de *gerhardtite.*

Les auteurs qui se sont occupés des propriétés du sous-nitrate de cuivre n'indiquent pas qu'il s'engendre à l'état cristallin; pour combler cette lacune, MM. Wells et Penfield ont chauffé en tube scellé à 150°, pendant vingt-quatre heures, une solution de nitrate de cuivre avec du cuivre métallique. Ils ont obtenu ainsi des cristaux verts possédant exactement la composition de la gerhardtite naturelle, ainsi qu'une partie de ses propriétés, mais s'en distinguant cependant par leur forme cristalline qui dérive d'un prisme clinorhombique. La détermination très soigneuse de MM. Wells et Penfield démontre qu'on est en présence d'un cas de dimorphisme.

Les cristaux que nous avons obtenus nous-même, en chauffant à 130° une solution aqueuse renfermant des proportions moléculaires d'azotate de cuivre et d'urée, constituent des paillettes brillantes, très minces, d'un vert bleuâtre clair, de densité 3,41, insolubles dans l'eau, très solubles dans les acides même étendus. Par calcination au-dessous du rouge, la substance dégage de l'eau et des vapeurs nitreuses en laissant un résidu d'oxyde cuivrique. Nous y avons dosé le cuivre et aussi l'acide azotique en suivant le procédé Schlœsing, ce qui a fourni les nombres suivants :

	I.	II.	Calculé pour $4CuO.Az^2O^5.3H^2O$.
Oxyde cuivrique........	66.1	66.0	66.22
Anhydride azotique.....	22.2	22.3	22.52

Il y a donc identité de composition avec la gerhardtite.

Examinée au microscope, la substance se présente en lamelles rectangulaires, dérivant d'un prisme orthorhombique, aplati suivant sa base p et portant des troncatures sur les arêtes pm, ph^1, pg^1; l'angle mm mesuré au microscope sur la base est de 94° 30′. Sur la face p, les extinctions en lumière parallèle se font suivant les arêtes ph^1 et pg^1, et, en travers de cette même face, on voit en lumière convergente deux axes optiques moyennement écartés dans le plan g^1 avec bissectrice normale à p et la dispersion $\rho < v$. Ces derniers caractères s'accordent avec les données relatives à la gerhardtite naturelle, tandis que le produit artificiel de MM. Wells

et Penfield ne permet de voir qu'un seul axe optique à travers la face d'aplatissement.

Nous avons répété l'expérience de MM. Wells et Penfield en chauffant à 150° une solution d'azotate de cuivre avec de la tournure de ce métal; nous avons constaté qu'il ne se dégage pas de gaz lors de l'ouverture des tubes, que la liqueur est passée du bleu au vert par suite de la formation d'azotite de cuivre. Il s'est déposé des cristaux microscopiques très nets, identiques avec ceux que nous avions obtenus par l'urée; nous n'avons jamais vu se produire la variété clinorhombique, en cristaux mesurables, décrite par les savants américains.

Nous ajouterons qu'on peut encore très simplement obtenir du sous-nitrate de cuivre cristallisé dans d'autres circonstances : il suffit de décomposer lentement le nitrate neutre par l'action d'une chaleur modérée. Pour cela, une solution du sel a été évaporée au bain de sable dans un gobelet en verre de Bohême recouvert d'un verre de montre. Au bout de douze heures, il s'était déposé des cristaux vert-bleuâtre, à mesure que l'acide azotique s'échappait du mélange. Après refroidissement, on lessive par l'eau pour enlever le nitrate neutre non décomposé ; il reste les cristaux d'azotate basique, qui ont été analysés et qui possèdent exactement la même composition et les mêmes propriétés cristallographiques que le sous-sel préparé au moyen de l'urée.

Du reste, M. L. Michel a constaté que, lorsqu'on laisse du carbonate de calcium en contact à froid avec une solution d'azotate de cuivre, il se fait à la longue un dépôt de gerhardtite cristallisée, mélangée de mamelons d'azurite. (*Bull. soc. min.*, t. **13**.)

(Laboratoire de M. Fouqué au Collège de France).

N° 41. — Sur la nitration de la propylbenzine;
par M. R. LESPIEAU.

On n'a mentionné jusqu'ici, comme résultant de l'action du mélange d'acides sulfurique et nitrique sur la propylbenzine, que des produits liquides. En maintenant le mélange à l'ébullition pendant plusieurs heures et ajoutant de l'acide nitrique dès qu'on ne voyait plus de vapeurs rouges, j'ai obtenu de petits cristaux se déposant par refroidissement. Filtrés sur du coton de verre et lavés plusieurs fois à l'alcool, ils constituent un corps blanc fondant à 236°.

Ayant obtenu le même résultat avec l'isopropylbenzine, j'ai pensé qu'on avait un acide nitrobenzoïque. Le corps obtenu rougit en effet le tournesol et décompose les carbonates.

Ce devait être l'acide paranitrobenzoïque obtenu dans la nitration du toluène et fondant à 238°. C'est ce qu'a confirmé le dosage d'azote.

Matière employée	$0^{gr},2254$
Pression atmosphérique	770^{mm}
Température	16°,5
Vol d'azote recueilli	$16^{cc},1$

	Trouvé.	Calculé.
Poids d'azote 0/0	8.41	8.38

D'autre part, en poussant plus loin la nitration, on obtient, comme avec l'acide para, un mélange d'acides dinitrés fondant à 176° et composé principalement d'acide 1.2.4.

Dans le liquide séparé des cristaux se trouvent des produits huileux, que je n'ai pu distiller même dans le vide. L'un d'eux, passant avec la vapeur d'eau, est un liquide jaunâtre ayant l'odeur de la nitrobenzine. Ce pourrait être une propylbenzine mononitrée pour laquelle la théorie exigerait 8,48 d'azote 0/0.

Une première analyse m'a donné :

Poids de matière	$0^{gr},1762$
Pression	756^{mm}
Température	17°
Volume d'azote recueilli	$13^{cc},1$

	Trouvé.
Poids d'azote 0/0	8.57

Une deuxième analyse a donné :

Poids de matière	$0^{gr},1755$
Pression	755^{mm}
Température	15°
Volume d'azote recueilli	$12^{cc},9$

	Trouvé.
Poids d'azote 0/0	8.54

(Laboratoire de M. Friedel.)

N° 42. — Action de l'iodure d'éthyle sur quelques acides amidés; par M. E. DUVILLIER.

I. *Action de l'iodure d'éthyle sur l'acide amido-α-butyrique.* — J'ai montré que l'action de la triéthylamine sur l'acide bromo-α-butyrique (1), ainsi que l'action de la triéthylamine sur l'éther

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 48, p. 3, 1887.

bromo-α-butyrique (1), ne donne pas de bétaïne butyrique éthylée. Dans l'espoir d'obtenir cette base, j'ai cherché à mettre à profit une méthode qui permit à Griess d'obtenir plusieurs bétaïnes, et en particulier la bétaïne ordinaire (2).

A cet effet, après avoir préalablement dissous de l'acide amidobutyrique (40 gr.) dans une solution alcoolique de potasse, j'ai ajouté de l'iodure d'éthyle (200 gr.) au mélange. Celui-ci, maintenu en ébullition à l'appareil à reflux, laisse bientôt déposer des cristaux d'iodure de potassium, et le liquide ne tarde pas à présenter une réaction acide. De temps en temps, on rétablit l'alcalinité du mélange par des additions successives de potasse en solution dans l'alcool, ceci pour éviter autant que possible l'action décomposante de la potasse alcoolique sur l'iodure d'éthyle. Après vingt heures environ, l'alcalinité persistant, on met fin à l'opération. Par refroidissement, la majeure partie de l'iodure de potassium cristallise; on le sépare, on chasse l'alcool, et le résidu repris par l'eau est traité par l'acide hydrofluosilicique pour enlever la potasse, puis par la baryte en excès pour éliminer l'excès d'acide hydrofluosilicique. On précipite ensuite exactement la baryte par l'acide sulfurique, puis on traite par l'oxyde d'argent, en évitant d'en mettre un excès, afin d'enlever l'iode et de mettre la base en liberté. Enfin on évapore au bain-marie.

Lorsque l'évaporation touche à sa fin, on voit apparaître des fumées, et sur les parois froides du vase il se dépose des aiguilles blanches, très fines et très légères, formant une sorte de neige que le souffle emporte. Ces cristaux sont déliquescents; leur présence indique que, dans la réaction, il s'est formé de l'acide diéthylamidobutyrique.

En traitant alors par l'alcool le produit de l'évaporation, on constate qu'il se dissout presque entièrement; ceci montre que l'acide amidobutyrique a été transformé presque entièrement, et, en outre, qu'il ne s'est pas formé d'acide monoéthylamidobutyrique en quantité appréciable, car celui-ci est presque insoluble dans l'alcool froid.

Afin de mieux caractériser et isoler l'acide diéthylamidobutyrique, la solution alcoolique dont il vient d'être question est évaporée, reprise par l'eau et traitée par l'hydrate de cuivre, afin d'en former le sel de cuivre qui est très caractéristique. On obtient une liqueur bleu-violet, qui devient d'un beau violet par la concentra-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. 2, p. 139, 1889.
(2) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 8, p. 1406, 1875.

tion et qui laisse déposer un sel couleur lie de vin possédant toutes les propriétés du diéthylamidobutyrate de cuivre que j'ai décrit antérieurement (1).

De plus, ce sel, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants, qui s'accordent parfaitement avec la composition du diéthylamidobutyrate de cuivre, qui a pour formule

$$[CH^3\text{-}CH^2\text{-}CH\text{-}Az(C^2H^5)^2\text{-}CO\text{-}O]^2Cu.$$

	Calculé.	Trouvé.
C^{16}	50.59	50.36
H^{32}	8.43	8.83
Az^2	7.38	7.43
Cu	16.73	16.91
O^4	16.87	
	100.00	

Par des cristallisations successives, on sépare, à l'état de sel de cuivre, la majeure partie de l'acide diéthylamidobutyrique, et il ne reste qu'un liquide sirupeux, peu abondant, qu'on traite par le chlorure de platine, après enlèvement du cuivre par l'hydrogène sulfuré et concentration convenable. Il ne se forme pas de précipité. Même après évaporation et reprise par l'alcool et l'éther, on ne parvient à précipiter qu'une trace de chloroplatinate de potassium.

Il résulte de ce qui précède que l'action de l'iodure d'éthyle, en excès, sur l'acide amidobutyrique, en présence de la potasse, ne fournit pas de bétaïne (acide triéthylamidobutyrique); mais cependant une action a lieu : il se produit en abondance de l'acide diéthylamidobutyrique; c'est en cet acide que se trouve transformé presque entièrement l'acide amidobutyrique.

II. *Action de l'iodure d'éthyle sur l'alanine.* — J'ai également fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'alanine, mais en modifiant un peu les conditions de l'opération. J'ai fait agir à 100° en vase clos sur l'alanine (1 mol.), dissoute dans une solution alcoolique de potasse, un notable excès d'iodure d'éthyle (plus de 4 mol.), mais en n'ajoutant l'iodure d'éthyle que par portions successives, après avoir neutralisé chaque fois l'acidité du mélange par de la potasse alcoolique. L'opération a duré trente heures, après quoi on a procédé à l'examen des produits de la réaction. Il restait de l'iodure d'éthyle en petite quantité, et un peu d'éther avait pris naissance.

Après avoir traité successivement le produit par l'acide hydro-

(1) *Comptes rendus*, t. **100**, p. 860, 1885.

fluosilicique, la baryte, l'acide sulfurique et l'oxyde d'argent, on obtient par évaporation au bain-marie un produit sirupeux, qui émet des fumées lorsque la concentration est suffisante. Ces fumées se condensent sur les parois froides du vase sous la forme d'une neige de fines aiguilles, très légères et déliquescentes. La formation de ce produit indique la présence de l'acide diéthylamido-α-propionique. En traitant alors le sirop par l'alcool fort, il s'y dissout presque totalement avec la plus grande facilité ; par conséquent, l'alanine a été presque entièrement transformée, et, en outre, il ne s'est pas formé d'acide monoéthylamidopropionique en quantité appréciable.

La solution alcoolique, additionnée d'eau et traitée par l'hydrate de cuivre, fournit un liquide violet qui laisse déposer par concentration un sel violet rougeâtre foncé, ressemblant au diéthylamidopropionate de cuivre et ayant la composition de ce sel, qui a pour formule $[CH^3\text{-}CH.Az(C^2H^5)^2\text{-}CO.O]^2Cu + H^2O$, comme je l'ai montré antérieurement (1).

En effet, le sel obtenu a perdu par la dessiccation 5,04 0/0 d'eau ; la théorie demande pour une molécule d'eau 4,92 0/0, et le sel sec, soumis à l'analyse, a fourni les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
C^{14}	47.79	47.48
H^{28}	7.97	8.26
Az^2	7.97	8.07
Cu	18.06	17.79
O^4	18.21	
	100.00	

Par des cristallisations successives, la majeure partie de l'acide diéthylamidopropionique se sépare à l'état de sel de cuivre, et il ne reste qu'une minime quantité d'eau-mère d'un bleu violet, qui indique la présence d'un peu d'alanine ou d'acide monoéthylamidopropionique. Cette eau-mère, débarrassée du cuivre par l'hydrogène sulfuré, amenée à consistance sirupeuse et traitée par le chlorure de platine, ne fournit pas de sel insoluble, même dans l'alcool et l'éther, ce qui exclut la présence d'une bétaïne.

L'action de l'iodure d'éthyle sur l'alanine en présence de la potasse alcoolique ne fournit donc pas de bétaïne éthylée (acide triéthylamidopropionique), mais fournit en abondance de l'acide diéthylamidopropionique, qui est du reste le seul produit de la réaction. La réaction est complète ; on ne retrouve que très peu d'alanine

(1) *Comptes rendus*, t. **109**, p. 149, 1889.

non transformée, et il ne se forme qu'une trace d'acide monoéthylamidopropionique.

N° 43. — Action de la triméthylamine sur l'éther bromo-isovalérique; par M. E. DUVILLIER.

Dans le but de préparer la bétaïne valérique méthylée (acide triméthylamido-isovalérique), j'ai fait réagir en vase clos, à 90°, pendant quelques heures, un excès de triméthylamine en solution dans l'alcool absolu (2 mol.), sur de l'éther bromo-isovalérique (1 mol.).

Par refroidissement, il se forme une abondante cristallisation de bromhydrate de triméthylamine, ce qui indique une réaction secondaire importante. Ce sel fut séparé et caractérisé. Il était cristallisé en aiguilles, était décomposable par la soude, qui mettait la base en liberté, et renfermait 56,99 0/0 de brome. La théorie exige pour le bromhydrate de triméthylamine 57,14 0/0 de brome.

On traite ensuite par une solution de baryte bouillante l'eau-mère alcoolique du bromhydrate de triméthylamine pour décomposer le sel qu'elle renferme et recueillir la triméthylamine, puis on précipite exactement la baryte par l'acide sulfurique, et on distille. Il passe un liquide acide qui sera examiné plus loin, et il reste un résidu, qu'on traite aussi exactement que possible par l'oxyde d'argent pour enlever l'acide bromhydrique.

On obtient un liquide alcalin qui, additionné de chlorure de platine, fournit du chloroplatinate de tétraméthylammonium en abondance. En effet, ce sel était en cristaux octaédriques rouge-orangé ; il était insoluble dans l'alcool et renfermait 34,80 0/0 de platine. La théorie exige pour le chloroplatinate de tétraméthylammonium 35,36 0/0 de Pt.

Par de pénibles cristallisations méthodiques on retire des eaux-mères du sel précédent un autre chloroplatinate également peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Ce nouveau chloroplatinate est jaune, légèrement orangé, et se présente en prismes obliques transparents. Ce sel perd 9,23 0/0 d'eau à 110°, et après dessiccation laisse par incinération un résidu de 26,64 0/0 de Pt, ce qui correspond à la composition du chloroplatinate de bétaïne valérique méthylée avec 4 molécules d'eau, ayant pour formule

$$\left[\begin{array}{l}\overset{CH^3}{CH^3}{>}CH\text{-}\underset{\displaystyle Cl\text{-}Az\text{-}(CH^3)^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CO.OH\end{array}\right].PtCl^4 + 4H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
$4.H^2O$	8.96	9.23
Pt, sel sec	27.09	26.64

Le liquide acide distillé, dont il a été question plus haut, neutralisé par la soude, amené à sec et distillé avec de l'acide sulfurique, fournit une notable quantité d'un acide huileux (50 grammes pour 200 grammes d'éther bromovalérique employé) qui distille de 180 à 195°, mais dont la plus forte partie distille entre 185 et 190°.

Cet acide huileux est un mélange d'acides diméthylacrylique et isovalérique. En effet, il fournit des cristaux d'acide diméthylacrylique, et parfois il se prend presque en masse. Il dissout en outre le brome avec échauffement, en même temps que le liquide se décolore. Enfin, les cristaux ont la composition de l'acide diméthylacrylique, qui a pour formule $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH-CO.OH$.

	Calculé.	Trouvé.
C^5........................	60.00	59.82
H^8........................	8.00	8.40
O^2........................	32.00	
	100.00	

En résumé, l'action de la triméthylamine sur l'éther bromo-isovalérique ne fournit qu'une très faible quantité de bétaïne (acide triméthylamido-isovalérique), mais elle donne naissance à une abondante formation d'hydrate de tétraméthylammonium, qui est le produit principal de la réaction. Il se forme en outre une notable quantité d'acide diméthylacrylique qui correspond au quart environ de l'éther bromé employé. Enfin, je me suis assuré que dans cette réaction il ne se forme pas d'acide iso-oxyvalérique.

N° 44. — Combinaisons de l'ammoniaque avec les permanganates métalliques; par M. T. KLOBB.

On trouve dans tous les ouvrages classiques que l'ammoniaque décompose l'acide permanganique et ses sels avec dégagement d'azote et séparation de bioxyde ou de sesquioxyde de manganèse. C'est ce qui arrive, en effet, si on prolonge le contact pendant quelque temps à la température ordinaire, et plus rapidement si l'on chauffe. Cependant il est possible, même sans observer de bien grandes précautions, d'obtenir des combinaisons bien cristallisées de quelques permanganates avec l'ammoniaque. J'ai déjà signalé l'existence d'un *permanganate d'argent ammoniacal* $MnO^4Ag.2AzH^3$ (1); depuis j'ai préparé les sels de cuivre, de zinc, de nickel et de cadmium.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, août 1886.

Permanganate de cuivre ammoniacal $(MnO^4)^2Cu.4AzH^3$. — On prépare une solution de sulfate de cuivre ammoniacal avec 10 grammes de $SO^4Cu.5Aq$, 40 grammes d'eau et 15-18 centimètres cubes d'ammoniaque; on refroidit vers 8°, et on ajoute 75 centimètres cubes d'une solution saturée de MnO^4K à la même température. Presque aussitôt il se sépare un précipité cristallin, qu'on reçoit sur une petite bourre de coton de verre disposée dans un entonnoir à filtration rapide, puis on essore aussi complètement que possible, car on ne peut laver ni à l'eau ni à l'ammoniaque. On fait sécher sur l'acide sulfurique ou la chaux vive dans un lieu froid.

	Théorie.	Trouvé.
Mn	29.69	29.32
AzH^3	18.42	18.45

On peut, dans cette préparation, réduire la dose d'ammoniaque à celle qui est strictement suffisante pour maintenir le sulfate de cuivre ammoniacal en dissolution; le précipité qui se forme a la même composition (trouvé Mn=29,13), mais il se dépose plus lentement et en cristaux plus nets. Poudre cristalline violet-noir, soluble dans l'eau en se décomposant légèrement.

Permanganate de zinc ammoniacal $(MnO^4)^2Zn.4AzH^3$. — Pour l'obtenir exempt de sulfate basique de zinc, il convient d'employer les proportions suivantes : 40 centimètres cubes d'une solution de sulfate de zinc au cinquième, 60 centimètres cubes AzH^3, 100 centimètres cubes de MnO^4K saturé à 10°. Le précipité se forme immédiatement, et, à cause de l'excès considérable d'ammoniaque, il faut filtrer très rapidement pour éviter la décomposition : autrement, le sel serait souillé par de l'oxyde de manganèse. On le fait sécher comme le composé cuivrique.

	Théorie.	Trouvé.
Mn	29.55	29.05
AzH^3	18.33	18.02

C'est une poudre violette très fine, qui, vue au microscope, est constituée par des arborisations analogues à celles du sel ammoniacal, mais à branches obliques.

Permanganate de nickel ammoniacal $(MnO^4)^2Ni.6AzH^3.2H^2O$.— Il est bien plus altérable que les deux premiers. Pour le préparer, on fait dissoudre 40 grammes de sulfate de nickel dans 75 centimètres cubes d'eau, on ajoute 64 centimètres cubes d'ammoniaque et 100 centimètres cubes de permanganate de potassium saturé, en ayant soin que la température du mélange ne dépasse pas + 5°. Au bout de vingt à trente minutes, on recueille le dépôt

cristallin qui est toujours peu abondant (4 à 5 grammes), et on l'analyse dès que la dessiccation sous-cloche est terminée, car, au bout de cinq à six jours déjà, il est partiellement décomposé.

	Théorie.	Trouvé.
Mn	25.24	25.08
AzH^3	23.49	20.03

Ce sont de petits cristaux noirs, brillants.

Permanganate de cadmium ammoniacal $(MnO^4)^2Cd.4AzH^3$. — Les proportions à employer sont les suivantes : 50 centimètres cubes d'une solution au 1/5 de sulfate de cadmium, 70 centimètres cubes de AzH^3, 150 centimètres cubes de MnO^4K saturé, le tout à la température de 10°.

On recueille le précipité à la manière ordinaire, sans le laver. On ne peut pas le faire sécher sur de la chaux ni sur l'acide sulfurique, vers 5 ou 10°, sans qu'il se décompose : pour parer à cet inconvénient, je me sers d'anhydride phosphorique qui permet d'obtenir une dessiccation complète en moins de quarante-huit heures. Voici les résultats de l'analyse, d'après lesquels on peut voir qu'il est difficile d'éviter une légère altération :

	Théorie.	Trouvé.
Mn	26.2	25.41
AzH^3	16.2	15.63

Le permanganate de cadmium ammoniacal constitue tantôt de petits cristaux noirs, tantôt une poudre violette, comme le sel de zinc, suivant la température et le degré de dilution.

Tous ces composés sont solubles sans décomposition dans l'acide sulfurique dilué, mais les solutions aqueuses, d'abord d'un beau violet, laissent déposer rapidement de l'oxyde de manganèse.

Les sels de zinc et de cuivre peuvent être conservés pendant une ou deux heures sans s'altérer beaucoup; les deux autres laissent au bout de quelques jours des poudres brunes insolubles. Ce sont des combinaisons explosives : elles détonent sous le choc du marteau; chauffées ou triturées dans un mortier, elles fusent en dégageant de l'ammoniaque et en produisant un nuage d'oxydes très divisés. Le composé de cuivre, dans ces conditions, laisse une cendre volumineuse, légère et contournée.

N° 45. — Sur quelques produits provenant de la distillation du bois; par VLADESCO.

M. Friedel a bien voulu mettre à ma disposition quelques échantillons de produits provenant de la distillation du bois et sur-

tout de la rectification de l'alcool méthylique. Comme ces produits formaient des combinaisons avec les bisulfites alcalins, sans pourtant réduire l'azotate d'argent en solution ammoniacale, j'ai pensé à y chercher les acétones supérieures ou les autres principes que le mélange pouvait contenir.

A cet effet, j'ai procédé de la façon suivante :

I. *Echantillon remis par M. Scheurer-Kestner, provenant de la rectification de l'alcool méthylique et distillant entre* 85° *et* 140°. — Le liquide a été lavé à l'eau distillée pour enlever les parties solubles. La partie insoluble a été traitée par le bisulfite de sodium ; il s'est formé une combinaison solide, qu'on a séparée d'une certaine quantité de liquide ne formant pas de combinaison bisulfitique.

La portion combinée, après avoir été régénérée par distillation avec le carbonate de sodium et desséchée, a été soumise à la distillation et fractionnée plusieurs fois de 5 en 5°, puis de 3 en 3°, entre les limites de température de 80 et 110°, la plus grande partie passant entre 99 et 102°.

L'analyse de cette dernière partie, la plus importante, donne:

	I.	II.
Substance employée..........	0,1395	0,1468
CO^2.........................	0,3566	0,375
H^2O.........................	0,148	0,1558

d'où :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé pour $C^5H^{10}O$.
C 0/0...............	69.71	69.67	69.76
H 0/0...............	11.78	11.84	11.62

L'existence d'une combinaison bisulfitique, la non réduction de l'azotate d'argent en solution ammoniacale et l'analyse s'accordent pour indiquer la présence d'une acétone en C^5.

Or, en C^5, il y a trois acétones isomériques et qui distillent à peu près vers la même température : la méthylisopropylcétone bouillant à 95°, la propione ou diéthylcétone à 101° et la méthylpropylcétone à 101-103°.

La propione ne se combinant pas au bisulfite, ou se combinant difficilement, peut être écartée, à moins que la présence d'une des autres acétones n'intervienne pour la faire entrer en combinaison. En tout cas, le point d'ébullition, la densité de vapeur et l'oxydation étant insuffisants pour distinguer ces acétones, j'ai essayé l'action du perchlorure de phosphore et l'hydrogénation.

En effet, en traitant par PCl^5 et puis les dérivés chlorés par la potasse alcoolique en tubes scellés, M. Friedel a montré que les acétones méthylées conduisent à des carbures acétyléniques qu'on peut facilement distinguer, et que, par l'hydrogénation, on obtient des alcools secondaires et des pinacones correspondantes, également faciles à caractériser.

Ainsi, après avoir traité une partie du liquide passant entre 99-102° par du perchlorure de phosphore, j'ai séparé un produit insoluble dans l'eau, que j'ai desséché et distillé. Il se décompose en partie avec dégagement de HCl. J'ai fractionné néanmoins, et j'ai obtenu un liquide passant entre 95-100° et un autre qui passe vers 122° en se décomposant avec plus de facilité.

Le dosage du chlore de celui passant à 95-100° donne :

Substance employée	0,132
AgCl	0,1802

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour C^5H^9Cl.
Cl 0/0	33.88	33.97

D'après le point d'ébullition et le dosage du chlore, c'est donc l'amylène chloré C^5H^9Cl, provenant de la décomposition du corps $C^5H^{10}Cl^2$, qui a dû se former d'abord par l'action de PCl^5 et qui probablement se trouve en partie mélangé avec le liquide passant vers 122°.

En chauffant ces dérivés chlorés en tubes scellés avec de la potasse sèche, j'ai obtenu une petite quantité de produit distillant entre 45-55°, d'odeur alliacée, précipitant l'azotate d'argent en solution ammoniacale, ce qui indique la présence du propylacétylène.

Par l'hydrogénation avec de l'amalgame de sodium, j'ai obtenu un produit distillant entre 116 et 122° qui correspond à l'alcool secondaire, le méthylpropylcarbinol, que j'ai caractérisé en le transformant en éther iodhydrique bouillant vers 140-145°.

Après la distillation de l'alcool la température monte rapidement, et entre 220-225° il passe un liquide oléagineux qui est la méthylpropylpinacone, corps qui a été obtenu en même temps que l'alcool secondaire, par M. Friedel, en partant de la méthylpropylcétone.

Tous ces résultats autorisent à dire que la portion insoluble dans l'eau et combinable au bisulfite alcalin, de ce premier échantillon, est formée en majeure partie par de la *méthylpropylcétone*.

La portion non combinée au bisulfite de sodium, en petite quantité, a été desséchée par le chlorure de calcium et distillée.

Elle passe entre 110 et 140°. Après un fractionnement de 3 en 3°, les parties les plus importantes distillent vers 110-115° et 130-140°.

Cette partie paraît être constituée par un mélange de toluène et de xylène. Elle se dissout dans l'acide sulfurique et forme un acide sulfoconjugué, qui donne un sel de baryum soluble dans l'eau.

Des eaux qui ont servi au lavage, j'ai isolé par la distillation et au moyen du carbonate de potassium sec un liquide se combinant avec le bisulfite sodique. C'est de la méthyléthylcétone que j'ai trouvée en plus grande quantité, comme on va le voir, dans l'échantillon suivant.

II. *Echantillon de M. Scheurer-Kestner de même provenance et distillant entre* 70-143°. — En le traitant de la même manière, la seule différence a été que les trois quarts du produit sont restés en solution dans l'eau. La partie insoluble est identique avec celle du premier échantillon. Une portion, combinable au bisulfite, passe entre 75-110°, et l'autre non combinable entre 110-143°.

La partie soluble, la plus importante, a été séparée de l'eau par du carbonate de potassium sec, puis traitée par le bisulfite de sodium. Presque tout s'est combiné. Régénérant après le liquide et le desséchant, je l'ai distillé après dessiccation sur le chlorure de calcium. Il passe tout à une température presque constante vers 70°. Mais en fractionnant à plusieurs reprises, on voit le point d'ébullition s'élever à mesure qu'on sépare les premières portions bouillant plus bas, et on arrive ainsi à un point d'ébullition qui se maintient constant. C'est entre 79-82° que la plus grande quantité passe, température d'ébullition de la méthyléthylcétone.

L'analyse en effet, donne :

	I.	II.
Substance employée	0,123	0,1645
CO^2	0,3003	0,4024
H^2O	0,1265	0,168

d'où :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour C^4H^8O.
C 0/0	66.58	66.61	66.66
H 0/0	11.38	11.34	11.11

Donc, on peut conclure que la portion, soluble dans l'eau et combinable au bisulfite de sodium de cet échantillon, contient de la *méthyléthylcétone*, mélangée avec une petite quantité d'acétone ordinaire.

De tout ceci résulte que, parmi les produits provenant de la dis-

tillation du bois, se trouvent, à côté de l'acétone ordinaire, quelques autres acétones supérieures, fait d'ailleurs indiqué déjà par Wœlkel (*Ann. phys. et chem.*, t. 41, p. 488, 3ᵉ série), mais sans une spécification certaine. MM. Kræmer et Grodski ont indiqué depuis la présence de la méthyléthylcétone dans les portions passant entre 70 et 90°, provenant de la distillation de l'esprit de bois (*Bull. soc. chim.*, t. 26, p. 261). Il est probable qu'en opérant sur de plus grandes quantités de substance, on arrivera à reconnaître la présence de la propione ou de la méthylisopropylcétone, qui doivent accompagner sans doute les autres acétones déjà reconnues. Comme ces acétones se trouvent rarement dans le commerce, ou sont d'un prix très élevé, il y aurait un avantage, je pense, à les tirer des produit provenant de la rectification de l'alcool méthylique, où on les trouvera en plus notable quantité et à meilleur marché.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Ch. Friedel.)

N° 42. — Sur les vins de raisins secs et leur richesse en azote total ; par MM. P. CAZENEUVE et L. DUCHER.

Depuis que les raisins secs introduits en France ont servi à confectionner des vins pouvant être mélangés ou confondus avec les vins naturels, les chimistes se préoccupent de trouver des caractères propres à les reconnaître.

Au début, la fabrication de vins avec ces fruits désséchés donnait des résultats assez imparfaits. La fermentation était mal conduite. Les germes de saccharomyces, restés à la surface des grappes, étaient sans doute insuffisants pour déterminer une fermentation active. Peut-être également l'addition d'eau chaude aux raisins secs, pour faire le moût, avait-elle l'inconvénient de tuer les champignons de la fermentation.

Il resultait de là des boissons faibles en alcool, riches en sucre et par suite en extrait, présentant un aspect jaune sale, sans compter que ces vins, très longs à se dépouiller, étaient généralement louches.

Reconnaître ces vins, même mélangés à des vins rouges, était un problème simple à résoudre. Mais peu à peu la fabrication des vins de raisins secs a subi de grands perfectionnements. Les bénéfices donnés par cette industrie, qui peut se pratiquer *intra muros* et échapper aux exigences des octrois et du fisc, étaient un encouragement à mieux faire.

Ces vins purent bientôt supporter la comparaison avec les vins naturels les plus authentiques. Les caractères propres à les dis-

tinguer, préconisés par certains chimistes, ne tinrent pas devant de nouvelles analyses, et on peut dire que toutes les tentatives, faites ces derniers temps pour distinguer les piquettes de raisins secs des vins naturels, ont abouti à des mécomptes, à tel point qu'au *Congrès international de Chimie* du 30 juillet 1889, la section des matières alimentaires a fait voter par le Congrès : *qu'il n'existe pas de procédé permettant de reconnaître avec certitude la présence de vins de raisins secs dans le vin naturel.*

Dès 1880, M. Reboul publiait (1) une étude approfondie de la question qui le conduisait aux mêmes conclusions. Il crut un instant que la proportion de gomme, plus considérable dans les vins de raisins secs que dans la plupart des vins naturels, serait un indice précieux. Mais il reconnut que des vins naturels purs et authentiques du Var et de la Corse en donnaient une quantité égale, sinon supérieure.

Le caractère lévogyre, soi-disant particulier aux vins de raisins secs, ne supporta pas davantage l'examen. On trouva des vins lévogyres et des vins de raisins secs dextrogyres.

Ces faits s'expliquent par la présence de glucose ou de lévulose dans les vins sucrés, qu'ils proviennent de raisins secs ou de raisins frais ayant simplement subi une maturité avancée, comme il est constant dans les régions méridionales.

Paul Müller conseilla de rechercher le saccharomyces cerevisiæ. C'est là un caractère bien aléatoire. De nombreux vins de raisins secs examinés ne l'ont pas présenté, soit que le moût n'ait pas été additionné de levure de bière, soit qu'il ait été additionné de telle levure différente, aujourd'hui que la culture des levures donne des espèces multiples, utilisées dans l'industrie.

D'ailleurs, un vin de raisins secs, soigneusement collé et filtré, ne renferme, comme nous l'avons constaté nous-même à plusieurs reprises, aucune trace de ferment.

M. Ch. Girard, directeur du Laboratoire municipal de Paris, a cru un instant que les vins de raisins secs renfermaient un principe lévogyre infermentescible, sans action sur la liqueur de Fehling, une sorte de dextrine spéciale. Cette découverte n'a pas été confirmée. M. Jay, à la suite d'une série d'expériences faites au laboratoire du ministère de l'agriculture et du commerce, affirme que chaque fois qu'il a eu une déviation de la lumière polarisée, le produit réduisait la liqueur de Fehling et disparaissait totalement par la levure de bière. Il attribue à la lévulose ces résultats.

(1) *Journal de ph. et de chim.*, 5e série, t. 2, p. 117 et 281; 1880.

Nous-mêmes, dans de nombreux essais, avons vainement tenté de mettre en évidence le principe signalé par M. Ch. Girard, lequel n'a pas dans la suite, apporté des faits plus précis pour étayer ses conclusions, et ne paraît pas s'être appliqué à les défendre avec conviction.

Faut-il s'étonner de cet insuccès de la chimie dans un ordre de recherches aussi délicat? Il est entendu qu'un fruit à une période avancée de sa maturité doit présenter une composition chimique différente qu'à telle autre période et que le vin fabriqué devra partager lui-même ces différences chimiques. Mais c'est que précisément des vins naturels sont fabriqués dans les régions du midi de l'Europe avec des raisins frais qui ont atteint la dernière période de cette maturité. Quelques jours d'étendage à l'air pour faire disparaître l'eau de végétation, et on aurait des raisins secs, sans que la composition soit sensiblement modifiée.

A vrai dire, cette distinction des vins de raisins secs et des vins de raisins frais pourra surtout avoir un intérêt d'ordre fiscal plutôt qu'hygiénique. La similitude de composition, sinon l'identité a précisément, au point de vue de l'hygiène, résolu la question d'innocuité; il faut avouer qu'au point de vue fiscal et au point de vue légal la question mérite examen et doit tenter les chercheurs.

Nous venons précisément d'exécuter des recherches dans une voie différente de celles suivies jusqu'à ce jour. Nous croyons devoir les publier, parce qu'elles donnent quelques indications intéressantes, bien qu'elles n'aient pas la prétention d'apporter une solution complète au problème posé.

Un grand fabricant de vermout nous disait dernièrement que la substitution de vins de raisins secs aux vins blancs naturels déterminait parfois des accidents dans les vermouts. Ces derniers se troublaient sans causes appréciables, bien que soumis constamment aux mêmes manipulations. Examinant ces vermouts, nous avons reconnu qu'ils étaient envahis par un nombre prodigieux de bacilles. Assurément les germes de ces êtres inférieurs ont dû être apportés par les plantes employées à la fabrication. Encore fallait-il que le terrain fût spécialement favorable à leur multiplication. Nous avons pensé que les matières albuminoïdes devaient jouer un rôle important dans ces vermouts, fabriqués avec des vins de raisins secs, tout comme elles font de la bière un terrain très favorable au développement des maladies microbiennes.

Nous nous sommes demandés si précisément les vins de raisins secs ne seraient pas spécialement riches en substances protéiques.

Comme les matières albuminoïdes s'accumulent dans le fruit avec sa maturité, il était à supposer que les raisins secs en contiennent de notables quantités qui persistent, même après la fermentation, dans les vins fabriqués.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons recherché quelle quantité les vins naturels et les vins de raisins secs fournissent d'azote total à l'analyse. Nous avons opéré sur les vins secs et sur les vins doux; enfin, nous avons étudié à ce point de vue les vins rouges collés et non collés.

Pour faire ce dosage, nous avons desséché 5 centimètres cubes de vin avec 5 grammes de plâtre à la chaleur du bain-marie, ce qui est très rapide pour les vins secs. Nous avons brûlé la matière ainsi desséchée avec l'oxyde de cuivre, d'après la méthode de Dumas, suivant le dispositif que l'un de nous a préconisé (1), lequel simplifie les manipulations et donne des résultats d'une précision absolument remarquable. Dans les analyses élémentaires on obtient des approximations portant sur les centièmes. Pour les vins doux, la dessiccation s'effectue avec 10 grammes de plâtre, en ayant soin d'agiter fréquemment pour éviter les incrustations sur la capsules, pénibles à recueillir.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

I. — *Vins blancs secs.*

A. — Vin de vendange originaire d'Espagne a fourni :

Échantillon............... 0gr,275 d'azote par litre

B. — Vins de raisins secs (fabrique de Cette) ont fourni :

1er échantillon..............	0gr,273	d'azote par litre
2e —	0,201	—
3e —	0,272	—
Soit une moyenne de........	0,248	—

II. — *Vins blancs sucrés.*

A. — Vins de vendange (originaire d'Espagne) ont fourni.

1er échantillon..............	1gr,106	d'azote par litre
2e —	1,085	—

B. — Vins de raisins secs (fabrique de Cette) ont fourni :

1er échantillon..............	1gr,51	d'azote par litre
2e —	1,424	—
3e —	1,523	—
Soit une moyenne de........	1,485	—

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 49, p. 900; 1888.

Soit une différence, entre les vins blancs doux de vendange et ceux de raisins secs, de 0gr,37 à 0gr,40 d'azote total.

Les vins secs ne donnent pas de différence.

III. — *Vins rouges.*

Minervois vieux non collé...	0gr,34	d'azote par litre
— collé.......	0,276	—

Ces vins ne se différencient pas des vins blancs secs. Le collage, semble diminuer l'azote total, preuve que l'albumine ajoutée dans le collage se précipite tout entière entraînant même des matières azotées, probablement celles en suspension.

Il se dégage de ces quelques dosages qu'un vin blanc sec de raisins secs bien fermenté, bien dépouillé par des collages et la filtration, se confond absolument avec les vins de vendages ordinaires. Dans les vins sucrés au contraire, chez lesquels la fermentation a été suspendue par le mutage, le raisin qui a subi la maturité la plus avancée donne un vin plus riche en matières albuminoïdes, et accuse un excès d'azote. Ces dosages mériteraient d'être multipliés sur une vingtaine d'échantillons de vins naturels de diverses provenances. Mais il y a des probabilités pour que le fait se vérifie.

Assurément nous ne prétendons pas donner là un signe caractéristique. Mais il est remarquable toutefois de voir des échantillons de fabriques différentes donner des résultats sensiblement voisins à 0,1 près par litre pour les vins doux et à 0,07 et même moins pour les vins secs.

Peut être, dans un litige le dosage de l'azote total pourra fournir des données utiles à enregistrer et faire naître ou dissiper des présomptions sur la nature d'un vin.

Nous avons cru bon d'appeler l'attention des chimistes sur ces faits dignes d'intérêt.

N° 46. — Sur les anisols chloronitrés; par M. Louis HUGOUNENQ.

I. *Dichloromononitroanisol.*—Pour préparer ce composé, on fait agir sur l'anisol dichloré $C^6H^3Cl^2OCH^3$ ($OCH^3 : Cl : Cl = 1.2.4.$), pur et cristallisé, cinq fois son poids d'acide azotique fumant refroidi vers + 2° ou + 3°. En ajoutant par petites portions l'anisol dichloré à l'acide, la dissolution s'effectue tranquillement sans dégagement de vapeurs nitreuses. Les rendements sont théoriques.

Quand l'opération est terminée, on verse le tout dans l'eau

froide; une huile se dépose et ne tarde pas à se solidifier. On purifie le produit brut par cristallisation dans l'alcool. On obtient des aiguilles à peine colorées en jaune, fusibles à 44°, bouillant vers 260°, en se décomposant légèrement : ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans tous les dissolvants des matières organiques.

I.	Matière	0gr,3252
	Chlorure d'argent	0,4177
II.	Matière	0,5074
	Volume d'azote	27cc
	Hauteur barométrique	760mm
	Température	11°
III.	Matière	0gr,3248
	Eau	0,0725
	Acide carbonique	0,4473

Soit en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6H^2Cl^2(AzO^2)O.CH^3$.
H	»	»	2.48	2.25
C	»	»	37.56	37.83
Cl	31.76	»	»	31.99
Az	»	6.37	»	6.30

Chauffé en vase clos à 135° pendant sept heures avec quatre fois son poids d'acide iodhydrique à 1,7 de densité, ce dérivé nitré donne le dichloronitrophénol connu fusible à 121°, ce qui assigne à l'anisol correspondant la formule $C^6H^2Cl^2(AzO^2).OCH^3$, dans laquelle $OCH^3 : Cl : Cl : AzO^2 = 1.2.4.7$.

II. *Dichlorodinitroanisol.* — Quand on fait agir, pendant trois heures à 70°-80° sur le corps précédent, un mélange à parties égales d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique, on obtient une huile qui se solidifie rapidement dans l'eau froide. Par cristallisation dans l'alcool chaud on obtient des prismes mesurables, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0gr,3592
	Chlorure d'argent	0,3886
II.	Matière	0,3800
	Volume d'azote dégagé	32cc
	Hauteur barométrique	751mm
	Température	11°
III.	Matière	0gr,3800
	Eau	0,0784
	Acide carbonique	0,5418

Ce qui donne, en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6HCl^2(AzO^2)^2.O.CH^3$.
H	»	»	1.84	1.49
C	»	»	31.31	31.46
Cl	26.74	»	»	26.59
Az	»	9.98	»	10.48

L'anisol dichlorodinitré est en prismes orthorhombiques, légèrement colorés en jaune, fusibles à 68°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, très solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine.

Une action plus prolongée de l'acide azotosulfurique ne permet pas de préparer le dérivé trinitré.

III. *Trichloromononitroanisol.* — On abandonne plusieurs jours à la température du laboratoire l'anisol trichloré $C^6H^2Cl^3.OCH^3$, (OCH^3 : Cl : Cl : Cl=1.2.4.6), en présence de six fois son poids d'acide azotique fumant, additionné d'une quantité égale d'acide sulfurique. Le produit de l'opération, versé dans l'eau froide, puis lavé à l'eau glacée, abandonne à l'alcool de belles aiguilles. Le rendement est de 57 0/0 environ.

I.	Matière	0gr,5272
	Chlorure d'argent	0,8890
II.	Matière	0,3359
	Volume d'azote	14cc,8
	Hauteur barométrique	758mm
	Température	11°
III.	Matière	0gr,3759
	Volume d'azote	17cc
	Hauteur barométrique	764mm
	Température	12°
IV.	Matière	0gr,3351
	Eau	0,0425
	Acide carbonique	0,3980

Soit en centièmes :

	Trouvé.				Calculé pour
	I.	II.	III.	IV.	$C^6HCl^3(AzO^2)O.CH^3$.
H	»	»	»	1.40	1.13
C	»	»	»	32.38	32.74
Cl	41.69	»	»	»	41.52
Az	»	5.27	5.43	»	5.45

Le trichloromononitroanisol est un corps bien cristallisé en belles aiguilles à peine colorées en jaune, fusibles à 48°,5 ; il est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans les dissolvants habituels des matières organiques. Il bout vers 270° en s'altérant.

La constitution de l'anisol trichloré que j'ai étudié ne laisse aucun doute sur celle de son dérivé nitré dont la formule doit s'écrire $C^6HCl^3(AzO^2)O.CH^3$[O.CH³ : Cl : Cl : Cl : AzO² : 1.2.4.6.5].

IV. *Trichlorodinitroanisol.* — A froid, l'acide azotosulfurique ne fournit que le dérivé mononitré, quelle que soit la durée du contact : mais au bout de trois heures de chauffe à 70°-80° au bain-marie, on obtient le dérivé dinitré. Le produit obtenu par précipitation dans l'eau est séché entre des doubles de papier filtre, puis cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant.

Le rendement est plus élevé que précédemment : il atteint 70 0/0 de la quantité théorique :

I.	Matière	0gr,3559
	Chlorure d'argent	0,5114
II.	Matière	0,6852
	Volume d'azote	52cc,5
	Pression barométrique	754mm
	Température	13°
III.	Matière	0gr,4012
	Eau	0,0437
	Acide carbonique	0,4720

Ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour
	I.	II.	III.	$C^6Cl^3(AzO^2)^2.O.CH^3$.
H	»	»	1.21	0.99
C	»	»	27.68	27.86
Cl	35.53	»	»	35.32
Az	»	9.05	»	9.30

L'anisol trichlorodinitré fond à 95°-96° ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud, soluble dans la benzine, l'éther, le chloroforme. Par évaporation lente de ce dernier dissolvant, on l'obtient en gros prismes tricliniques.

La formule de ce dérivé est nécessairement:

$$C^6Cl^3(AzO^2)^2.O.CH^3[O.CH^3 : Cl : AzO^2 : Cl : AzO^2 : Cl = 1.2.3.4.6.]$$

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

Perfectionnements à l'extracteur de Soxhlet; appareils pour distiller dans le vide; J. LEWKOWITSCH (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 359). — 1. *Perfectionnements à l'extracteur de Soxhlet.* — A la partie inférieure du siphon à reflux, on a ajouté une tubulure à robinet qui permet, lorsqu'on le désire, de prélever quelques gouttes du liquide qui retourne au ballon. On peut ainsi juger à chaque instant des progrès de l'épuisement.

2. *Ballon pour distiller dans le vide les liquides qui se boursouflent.* — Au lieu d'employer un tube effilé en pointe très fine, passant à travers le bouchon et laissant pénétrer des bulles d'air, l'auteur soude un tube semblable à travers le col du ballon. Le bouchon n'est donc plus percé que d'un trou pour le thermomètre.

3. *Appareil pour les distillations fractionnées dans le vide.* — Le ballon, au lieu de communiquer directement avec le récipient, débouche dans une petite allonge verticale, munie d'un robinet à sa partie inférieure. Ce vase repose sur une fiole d'Erlenmeyer qui sert de récipient, et le vide peut être fait soit dans le récipient, soit, lorsque le robinet est fermé, dans l'allonge. Pour recueillir une nouvelle portion sans interrompre la distillation, il suffit de fermer le robinet, changer le récipient, rouvrir le robinet.

Voir les figures dans le mémoire original. L. B.

Recherches expérimentales sur la vitesse de dissolution des métaux dans les acides; V.-H. VELEY (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 361-382). — Après avoir résumé les travaux antérieurs de MM. Kajander, Divers, Spring et van Aubel, Thorpe sur ce sujet, l'auteur décrit ses propres recherches, dans lesquelles il s'est assujetti à opérer dans des liqueurs constamment agitées par le passage d'un courant d'anhydride carbonique, afin d'assurer le renouvellement des surfaces. De plus, le métal à essayer était pris sous forme de balles aussi sphériques

que possible, animées d'un mouvement tel que, celui-ci étant rapporté au centre de la sphère, l'axe instantané de rotation changeât constamment, et qu'ainsi la boule attaquée gardât toujours sa forme sphérique. Pour arriver à ce résultat, l'auteur s'est d'abord servi d'une nacelle formée d'un verre de montre maintenu entre deux eaux par un flotteur; on y dépose la bille métallique, et le barbotement de l'anhydride carbonique maintient le système dans une agitation continuelle. Il a ensuite opéré avec un agitateur mécanique, formé d'un verre de montre percé de trous et enfilé à frottement par un trou central sur une tige de verre inclinée et animée d'un mouvement de rotation; une ingénieuse disposition mécanique permet de faire varier à volonté la vitesse angulaire, de telle sorte que la bille métallique à attaquer, étant posée dans le verre de montre, tourne sur elle-même un même nombre de fois par une rotation de l'axe, quel que soit le diamètre de la bille.

Les essais ont surtout porté sur l'attaque du cuivre dans une solution d'acide sulfurique et de bichromate de potassium.

Nous nous bornerons à donner les résultats généraux obtenus par l'auteur :

1° Lorsqu'une sphère métallique, placée dans une liqueur acide, reçoit un nombre égal de chocs dans l'unité de temps, ou bien tourne régulièrement, la sphère s'use régulièrement, et le poids de métal dissous dans l'unité de temps est proportionnel à la surface;

2° Dans les cas particuliers du cuivre, acide sulfurique et bichromate de potassium, le poids de métal dissous dans l'unité de temps dépend à la fois de la température, de la richesse de la solution en acide sulfurique et aussi en bichromate.

a. Si la température en degrés croit en progression arithmétique, le poids dissous varie en progression géométrique (il double à peu près par un échauffement de 30°. On a $v = Ae^{kt}$.

b. Si la richesse en acide sulfurique, toutes choses égales d'ailleurs, varie en progression arithmétique, le poids dissous varie aussi en progression arithmétique.

c. Si la richesse en bichromate, toutes choses égales d'ailleurs, varie en progression arithmétique, le poids dissous croît d'abord très vite pour de faibles quantités de bichromate, puis croît régulièrement en progression arithmétique, puis enfin, au delà d'une certaine richesse en bichromate, reste sensiblement constante.

L. B.

Recherches expérimentales sur la loi périodique (I). **Sur le poids atomique du tellure; B. BRAUNER** (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 382-411). — Après un historique de la question, l'auteur décrit ses propres recherches; il s'est servi de tellure précipité qu'il a complètement débarrassé de sélénium par fusion avec du cyanure de potassium et enfin qu'il a sublimé dans un courant d'hydrogène; c'est le tellure, complètement cristallisé et parfaitement pur ainsi préparé, qui a servi aux déterminations. Celles-ci ont été faites par des méthodes variées : oxydation du tellure par l'acide nitrique ou par l'eau régale et mesure du rapport $TeO^2 : Te$; conversion du tellure ou de l'anhydride tellureux en sulfate tellureux basique $2TeO^2.SO^3$; synthèse des tellurures métalliques par fusion du métal avec un excès de tellure (Cu^2Te-Ag^2Te--Au^2Te); analyse de l'anhydride tellureux; analyse du tétrabromure de tellure $TeBr^4$.

Nous ne pouvons que renvoyer au mémoire original très étendu pour tous les détails de ces expériences; nous dirons seulement que c'est la méthode fondée sur la détermination de $TeBr^4 : 4AgBr$ qui a fourni les chiffres les plus dignes de foi, d'après l'auteur. Il trouve ainsi en moyenne $Te = 127,61$ ($\pm$ 0,02). Or, il y a lieu de remarquer que, d'après la loi périodique, le tellure devrait se placer entre l'antimoine 119,96 et l'iode 126,86.

Pour expliquer cette anomalie, l'auteur admet que *le tellure n'est pas un corps simple*, mais un agrégat de plusieurs corps de propriétés voisines. En fait, l'analyse du bromure tellurique, obtenu en partant du tellure distillé dans l'hydrogène, fournit toujours des valeurs de Te très voisines de 127,64 en moyenne. Tandis que si le tellure a été simplement séché et fondu, mais non sublimé dans l'hydrogène ou un autre gaz indifferent, le tétrabromure produit ayant été lui-même simplement fondu, mais non sublimé, afin de le débarrasser du dibromure, possède une nuance verdâtre et fournit à l'analyse des valeurs de Te bien plus élevées que celle qu'on vient de donner (128,8-129,63-137,72). L'analyse du bromure tellureux $TeBr^2$ fournit aussi des nombres trop forts $Te = 130$ à 133.

L. B.

Sur le poids atomique du zinc; J.-H. GLADSTONE et W. HIBBERT (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 443). — Les auteurs ont observé que, lorsqu'on emploie un voltamètre à zinc, le poids de métal dissous au pôle positif est très sensiblement constant, pour une force électromotrice constante, même lorsque le zinc employé n'est pas pur. Appliquant donc la loi de Faraday,

ils ont déterminé le poids atomique du zinc par l'introduction dans le même circuit d'un voltamètre à argent ou à cuivre.

Ils trouvent ainsi, comme moyenne de nombreuses expériences, qu'on a Ag : Zn = 3,298 et Zn : Cu = 1,0322; d'où ils tirent comme valeur la plus probable Zn = 65,3, nombre un peu inférieur à celui admis par MM. Reynolds et Ramsay, un peu supérieur à ceux de MM. de Marignac, Baubigny, Morse et Burton. L. B.

Sur les tensions de vapeur de la quinoléine (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 483). **Sur les tensions de vapeur et le volume spécifique des composés analogues en relation avec la position de l'élément variable dans le tableau périodique** (1); **S. YOUNG** (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 486-521). — Travaux de physique pure pour lesquels nous croyons devoir renvoyer au texte original. Le second mémoire, très étendu, est relatif à la benzine et à ses dérivés monosubstitués, fluobenzine, chlorobenzine, bromobenzine, iodobenzine. L. B.

CHIMIE MINÉRALE.

Combinaisons fluorées du vanadium et de ses analogues les plus rapprochés; E. PETERSEN [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 44-63]. — *Sesquifluorure de vanadium* $V^2Fl^6,6H^2O$. — On le prépare en concentrant au bain-marie une dissolution fluorhydrique de sesquioxyde de vanadium; il cristallise en rhomboèdres extrêmement solubles dans l'eau chaude; sa solution possède une réaction acide; il perd 1 molécule d'eau à 100°, le reste à 130°, mais en s'oxydant.

Sa solution aqueuse réduit les sels d'argent à l'état métallique, et les sels mercurique et cuivrique à l'état mercureux et cuivreux. Les alcalis et les carbonates alcalins en précipitent un hydrate de sesquioxyde, qui ne tarde pas à s'oxyder à l'air. Le cyanure de potassium donne un précipité bleuâtre, soluble en bleu foncé dans un excès de réactif : la solution se décolore ensuite lentement à froid, rapidement à chaud. Le ferrocyanure de potassium donne un précipité cristallin verdâtre; le chromate de potassium, un volumineux précipité brun; le phosphate de sodium, un précipité vert-clair; le pyrophosphate de sodium, un précipité vert; le sul-

fure d'ammonium, un précipité gris; les chlorures de baryum et de strontium, des précipités blanc verdâtre; les chlorures de calcium et de magnésium ne précipitent pas à froid, et donnent à chaud des précipités floconneux noirâtres.

Le *sesquifluorure double de vanadium et de potassium* $4KFl.V^2Fl^6,2H^2O$ est une poudre cristalline verte; on l'obtient en mélangeant des solutions concentrées de ses composants.

Le *sesquifluorure ammoniovanadique* $6AzH^4Fl.V^2Fl^6$ s'obtient comme le précédent; c'est un précipité cristallin vert formé d'octaèdres réguliers.

En faisant varier convenablement les proportions des deux sels composants, on peut obtenir deux autres fluorures doubles ammoniovanadiques, répondant aux formules $4AzH^4Fl.V^2Fl^6,2H^2O$ et $2AzH^4Fl.V^2Fl^6.4H^2O$. Le premier est très soluble dans l'eau et cristallise en grands octaèdres non réguliers, d'un vert émeraude; le second se présente en lamelles plus foncées.

Le *sesquifluorure ammoniochromique* $6AzH^4Fl.Cr^2Fl^6$ se prépare en ajoutant un excès de fluorure d'ammonium à une solution fluorhydrique concentrée de sesquioxyde de chrome; il cristallise en octaèdres réguliers d'un beau vert.

Le *sesquifluorure ammoniotitanique* $6AzH^4Fl.Ti^2Fl^6$ se produit lorsqu'on réduit à chaud par le cadmium et l'acide chlorhydrique le fluotitanate de potassium $TiFl^4.2KFl,H^2O$, et qu'on ajoute du fluorure d'ammonium à la solution ainsi obtenue : c'est un précipité cristallin d'un rouge violacé, formé d'octaèdres réguliers; il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans les fluorures alcalins.

Le *sesquifluorure ammonio-aluminique* $6AzH^4Fl.Al^2Fl^6$ est une poudre cristalline blanche et brillante; on le prépare par addition de fluorure d'ammonium à une dissolution fluorhydrique d'alumine.

Le *sesquifluorure sodicovanadique* $5NaFl.V^2Fl^6,H^2O$ s'obtient comme le précédent; c'est une poudre cristalline verte.

Le *sesquifluorure cobaltovanadique* $2CoFl^2.V^2Fl^6,14H^2O$ est une poudre cristalline formée de petits prismes brillants; ce sel est vert à l'état humide, brunâtre lorsqu'il est sec. On le prépare comme les précédents.

Le *sesquifluorure nickelovanadique* $2NiFl^2.V^2Fl^6,14H^2O$ forme de petits cristaux vert-pré; même préparation que ci-dessus.

Le *sesquifluorure cobaltochromique* $2CoFl^2.Cr^2Fl^6,14H^2O$ se présente en beaux cristaux d'un vert foncé.

Le *sesquifluorure nickelochromique* $2NiFl^2.Cr^2Fl^6 14H^2O$ est en beaux cristaux vert émeraude.

AD. F.

Contribution à la chimie de l'étain (I); **L. STORCH** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 255-283). *Sulfure stannique et acide sulfostannique.* — Lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une solution de chlorure stannique, préalablement additionnée d'oxalate d'ammonium ou de potassium ou encore d'acide oxalique, on obtient une solution d'un jaune rougeâtre, qui laisse peu à peu déposer un précipité brun rougeâtre, ayant l'aspect de l'hydrate ferrique.

Après lavage et dessiccation dans le vide, le précipité se présente en écailles brûnâtres, renfermant $SnS^2 + 0,5H^2O$; on doit l'envisager comme du sulfure orthostannique, car le sulfure métastannique renferme encore 1 molécule d'eau après dessiccation à 140°, d'après Drechsel. [*Journ. f. prakt. Ch.*, (2) t. **3**, p. 472.]

Quant à la solution colorée d'où s'est déposé le sulfure et qui doit renfermer l'acide orthosulfostannique, on peut la préparer, dans un état de stabilité relativement grand, en neutralisant par l'acide oxalique une solution de sufostannate de sodium. Au lieu d'acide oxalique, on peut aussi employer les acides phosphorique, monochloracétique ou citrique: la solution jaune foncé d'acide sulfostannique ainsi préparée se conserve sans altération plus de vingt-quatre heures. Privée d'acide sulfhydrique libre par l'action d'un courant d'air prolongé pendant une heure, elle contient de l'étain et du soufre dans les rapports $Sn : S^3$; on doit donc admettre qu'elle renferme le véritable acide sulfostannique SnS^3H^2.

Quant au composé envisagé comme acide sulfostannique par O.-B. Kühn (*Ann. Chem. Pharm.*, t. **84**, p. 114) et préparé en traitant le sulfostannate de sodium par l'acide acétique ou par l'acide chlorhydrique, c'est un précipité jaune, devenant par la dessiccation d'un gris de plomb, et qui contient l'étain et le soufre dans les rapports $Sn : S^{2,10-2,19}$. AD. F.

Contribution à la chimie de l'étain (II); **C. LEPEZ** et **L. STORCH** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 283-295). — ACTION DE L'ACIDE MÉTASTANNIQUE SUR LES OXYDES DE BISMUTH ET DE FER. — 1° *Oxyde de bismuth.* — Un alliage d'étain et de bismuth dans les rapports Sn^3Bi^2 n'est attaqué que lentement à chaud par l'acide azotique d'une densité de 1,5, avec formation d'un produit d'oxydation parfaitement blanc; un acide de densité 1,4 attaque vivement le même alliage à la température ordinaire en donnant encore un produit blanc; un acide de densité 1,3 dissout presque entièrement l'alliage à la température ordinaire; si l'on chauffe, il se fait un dépôt blanc. H. Rose admettait au contraire que l'at-

taque d'un alliage de bismuth et d'étain par l'acide nitrique fournit un acide métastannique d'un jaune rougeâtre. Les auteurs ont en outre constaté (et ce fait est conforme aux observations de Rose) que l'acide métastannique ainsi préparé renferme jusqu'à 12,8 0/0 de bismuth, en même temps qu'une certaine quantité de composés oxygénés de l'azote.

2° *Hydrate ferrique.* — Rose a observé qu'on ne peut pas séparer par l'acide nitrique un mélange d'étain et de fer renfermant un excès de ce dernier métal : les deux métaux entrent en dissolution. En attaquant l'étain par une solution azotique d'azotate de fer, les auteurs ont trouvé qu'un atome de fer entraine en solution un atome d'étain : ils ne sont pas parvenus à déterminer si cet étain est dissous à l'état de sel stannique ou à l'état d'acide métastannique ; quant au fer, il est entièrement à l'état de sel ferrique. On peut encore obtenir de semblables solutions, renfermant du fer et de l'étain, en attaquant à chaud par l'acide nitrique un mélange de fer et d'acide métastannique, ou en traitant l'acide métastannique par une solution nitrique de nitrate de fer. Ces solutions fournissent par évaporation dans le vide des résidus amorphes, d'un brun jaunâtre, et solubles dans l'eau : l'un de ces résidus renfermait $1{,}8(SnO^2.H^2O) + Fe^2O^3.1{,}8Az^2O^5$.

On peut obtenir des produits plus riches en étain en précipitant par l'ammoniaque des mélanges en proportions convenables de chlorure stannique et de nitrate ferrique ; on lave le précipité, on le redissout dans l'acide nitrique étendu et on évapore. On a préparé ainsi des produits renfermant $4(SnO^2.H^2O) + Fe^2O^3.1{,}1Az^2O^5$ et $6(SnO^2.H^2O) + Fe^2O^3.1{,}6Az^2O^5$. En effectuant ces préparations, les auteurs ont observé que les mélanges d'hydrates ferrique et stannique, complètement privés de sels ammoniacaux par des lavages à l'eau, se dissolvent dans l'eau en donnant des liqueurs jaunes : soumises à la dialyse, ces solutions se prennent en gelée.

On peut par la même méthode (précipitation par l'ammoniaque, lavage et dialyse) obtenir une solution d'hydrate stannique exempte d'ammoniaque : cette solution se coagule par l'ébullition; soumise à l'évaporation dans le vide, elle donne un résidu vitreux, incolore, brillant, insoluble dans l'eau, qui renferme 9,4 0/0 H^2O : la chaleur transforme ce résidu en un oxyde d'étain anhydre et vitreux, d'un jaune de miel.

Les auteurs ont étudié l'action de l'acide métastannique sur d'autres nitrates, et en particulier sur ceux des métaux pouvant former des sesquioxydes. Le mode opératoire consiste à évaporer au bain-marie une solution acide du nitrate en présence d'acide

métastannique, et à reprendre ensuite par l'eau le résidu de cette évaporation. Ils ont constaté que le nitrate de chrome entraîne en solution beaucoup d'étain ; le nitrate cérique dissout seulement des traces de ce métal ; enfin, les nitrates d'aluminium, d'uranyle, de cobalt, de nickel et de cuivre n'en dissolvent pas.

Par contre, en attaquant d'après le même procédé l'acide métastannique par le sulfate ferrique en présence d'acide sulfurique concentré, et en reprenant ensuite la masse pâteuse par de l'eau froide, ils ont obtenu une solution riche en étain. AD. F.

CHIMIE ORGANIQUE.

Contribution à l'étude des transpositions moléculaires à l'intérieur du groupement propyle ; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 2274). — Ira Remsen et Day ont obtenu il y a quelques années, par l'oxydation de la cymène-sulfamide $C^6H^3\begin{cases}CH^2CH^2CH^3{}_{(4)}\\SO^2AzH^2{}_{(3)}\\CH^3{}_{(1)}\end{cases}$, l'acide sulfamine-p.-propylbenzoïque, et en traitant de même la p.-dipropylbenzinesulfamide $C^6H^3<\begin{matrix}(CH^2CH^2CH^3)^2{}_{(1.4)}\\SO^2AzH^2{}_{(3)}\end{matrix}$, un acide isomère du précédent et fusible à 213°, tandis que le premier fond à 244°. Pour déterminer si dans l'une de ces oxydations il se produit une transposition moléculaire à l'intérieur du groupe propyle, l'auteur a cherché à préparer ces deux acides en partant des acides cuminique et p.-propylbenzoïque.

L'acide cuminique, mélangé avec un poids égal d'anhydride sulfurique, donne naissance à un dérivé sulfoné très soluble dans l'eau et fusible à 160°, dont la solution possède une fluorescence d'un jaune verdâtre. Il donne deux sels de baryum : l'un $C^3H^7C^6H^4<\begin{matrix}SO^3\\CO^2\end{matrix}>Ba + H^2O$, assez peu soluble dans l'eau chaude ou froide, et l'autre $\left(C^3H^7C^6H^4<\begin{matrix}SO^3\\CO^2H\end{matrix}\right)^2Ba + 4{,}5\ H^2O$, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Le sel neutre de potassium donne avec le perchlorure de phosphore un chlorure $C^6H^3\begin{cases}CH(CH^3)^2\\SO^2Cl\\COCl\end{cases}$ très soluble dans la ligroïne et

fusible à 55-56°. L'amide correspondante, obtenue par l'action de l'ammoniaque concentrée, est assez soluble dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement en tables orthorhombiques fusibles à 225°. Chauffée avec de la potasse alcoolique, elle perd 1 molécule d'ammoniaque et donne par addition d'acide chlorhydrique un précipité d'acide sulfaminecuminique $C^6H^3 \begin{cases} CH(CH^3)^2 \\ SO^2AzH^2 \\ CO^2H \end{cases}$ qui, après cristallisation dans l'eau, fond à 246°. C'est le premier des acides mentionnés ci-dessus dont la constitution est ainsi bien établie.

L'acide *p.-propylbenzoïque*, obtenu en oxydant par le permanganate en solution alcaline l'acétopropylbenzine, donne de même un *dérivé sulfoné* non fluorescent, très soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans la benzine. Le sel de baryum renferme 1 molécule d'eau. Le chlorure correspondant fond à 42-43° et donne par l'ammoniaque une diamide fusible à 202-203°. Enfin, l'acide sulfaminepropylbenzoïque $C^6H^3 \begin{cases} CH^2CH^2CH^3 \\ SO^2AzH^2 \\ CO^2H \end{cases}$, obtenu par l'action de la potasse sur cette amide, fond à 213° et est identique au second acide de Remsen.

De là résulte que la transposition du groupement propyle en isopropyle ne dépend pas seulement de l'oxydation d'une chaîne latérale (située en para) pour se transformer en carboxyle, mais aussi de la nature même de cette chaîne. O. S. P.

Transformation des allylurées en bases isomériques; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2984-2991). — *Transformation de l'allylsulfo-urée.* — Lorsqu'on chauffe à 100° en vase clos de l'allylsulfo-urée (1 gr.) avec de l'acide bromhydrique (2cc) ou de l'acide chlorhydrique fumant (3cc) et qu'on évapore ensuite au bain-marie le produit de la réaction, on obtient un résidu sirupeux, cristallisable et soluble dans l'eau. Traité par la potasse à 33 0/0, ce composé fournit une huile soluble dans la benzine, se décomposant par la distillation avec perte d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré, et répondant après dessiccation à 90 à la formule $C^4H^8Az^2S$. Ce corps, isomérique avec l'allylsulfo-urée, est la *propylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}AzH \end{matrix} \Big\rangle C{=}AzH$. Sa réaction est alcaline.

Le *chloroplatinate* correspondant $(C^4H^8Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité cristallin, soluble dans l'eau chaude, et présentant la couleur du dichromate de potassium. Le *chloraurate* cristallise

dans l'eau chaude en aiguilles dentelées jaunes. Le *picrate* forme des cristaux peu solubles, fusibles vers 198-200°.

Oxydée en solution chlorhydrique et à la température du bain-marie par l'eau de brome en excès, la propylène-ψ-sulfo-urée fournit des aiguilles quadratiques incolores, constituant l'*acide β-méthyltaurocarbamique* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{matrix}$. Chauffé pendant cinq heures à 140-150° avec quatre fois son poids d'hydrate de baryte et 4 fois son poids d'eau, cet acide perd de l'acide carbonique et de l'ammoniaque et se convertit en *β-méthyltaurine* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{matrix}$, lamelles rhombiques incolores.

L'*iodométhylate de propylène-ψ-sulfo-urée* $C^4H^8Az^2S.CH^3I$ se présente en cristaux prismatiques fusibles à 171-172°. Traité par la potasse concentrée, il fournit une huile soluble dans la benzine et dans l'eau, douée d'une réaction alcaline, et constituant la *méthylpropylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az(CH^3) \end{matrix} \!\!> C{=}AzH$. Oxydée en solution chlorhydrique par l'eau de brome en excès, cette base fournit un sirop brun, qui laisse déposer des cristaux prismatiques incolores d'*acide diméthyltaurocarbamique*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3H \\ | \\ CH\text{-}Az(CH^3)\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{matrix};$$

cet acide se ramollit au-dessus de 200° et fond entre 230 et 240°. L'huile-mère, chauffée à 150-160° avec de l'hydrate de baryte, donne la *β-Az-diméthyltaurine* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH\text{-}CH^3 \end{matrix}$ aiguilles incolores, très solubles dans l'eau, douées d'une réaction faiblement acide, et fusibles à 220-223°.

Transformation de l'allylurée. — L'allylurée, chauffée à 100° avec de l'acide chlorhydrique fumant, fournit une solution qui, évaporée au bain-marie à consistance sirupeuse, donne par l'acide picrique un précipité ayant pour formule $C^4H^8Az^2O.C^6H^3Az^3O^7$. Ce corps cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles brillantes, fusibles à 185-186°. Comme l'allylurée ne précipite pas par l'acide picrique, on doit admettre avec l'auteur qu'elle a été transformée dans la réaction en son isomère la *propylène-ψ-urée*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}O \\ | \\ CH^2\text{-}AzH \end{matrix} \!\!> C{=}AzH.$$

Transformation des allylsulfo-urées aromatiques. — Les allyl-sulfo-urées aromatiques de la formule

$$CH^2{=}CH\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}AzHX$$

sont converties par l'acide chlorhydrique concentré en ψ-sulfo-urées isomériques, répondant à la formule $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!> C.AzHX$.

Les produits de cette réaction générale seront étudiés dans une note ultérieure par M. B. Prager. AD. F.

Sur quelques produits de condensation des aldéhydes avec l'urée et sur la recherche de cette dernière substance; E. LUDY (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 295-317). — L'auteur a cherché à préparer quelques dérivés de condensation des aldéhydes avec l'urée, déjà étudiés par Schiff (*Ann. Ch. Pharm.*, t. **151**, p. 186), dans le but de trouver un nouveau procédé de recherche et de dosage de l'urée dans les liquides de l'organisme.

L'aldéhyde formique s'unit à l'urée pour donner un produit solide, blanc, amorphe, qui, d'après des recherches inédites de Polikier, serait la méthylène-urée $CH^2 < \begin{matrix} AzH \\ AzH \end{matrix} > CO$. Ce dérivé se forme en quantité d'autant plus considérable que l'on emploie une solution plus concentrée d'aldéhyde formique; on ne peut utiliser sa production pour le dosage de l'urée dans l'urine : les résultats obtenus ne sont pas constants, et ils conduisent toujours à un dosage trop faible.

La chloro-acétine méthylénique $CH^2Cl(OC^2H^3O)$ qui se décompose au contact de l'eau en acide chlorhydrique, acide acétique et aldéhyde formique, fournit aussi avec l'urée de la méthylène-urée, mais les rendements sont encore inférieurs à ceux que l'on obtient avec la solution d'aldéhyde formique.

L'acroléine se combine avec l'urée en donnant un produit solide dont la composition n'est pas constante; ce produit, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, se décompose sans fondre à 250°. Schiff l'envisageait comme formé par l'union de 2 molécules d'urée avec 3 molécules d'acroléine; et de fait, les rendements sont d'autant meilleurs que l'on opère avec des proportions plus rapprochées de ce rapport.

L'aldéhyde o.-nitrobenzoïque se combine avec une solution alcoolique d'urée en donnant, au bout d'un temps plus ou moins long, un précipité cristallin blanc, ayant la composition d'une

diuréide nitrobenzylidénique $C^9H^{11}Az^5O^4$; ce corps cristallise en aiguilles fusibles à 200°, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Si l'on opère en présence d'acide sulfurique, l'aldéhyde o.-nitrobenzoïque fournit, avec la solution alcoolique d'urée, un composé ayant pour formule $C^{19}H^{22}Az^4O^7$; ce dernier cristallise en aiguilles fusibles à 170°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther ; l'auteur lui attribue la constitution

$$CO\begin{matrix}\diagup Az{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2 \\ \diagdown Az{=}CH\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2\end{matrix} + 2C^2H^6O.$$

La formation de l'uréide o.-nitrobenzylidénique peut être utilisée pour la recherche de l'urée ; ce dérivé est facile à caractériser, car il se dédouble par l'acide sulfurique dilué en urée et aldéhyde o.-nitrobenzoïque, et ce dernier produit de dédoublement offre un certain nombre de réactions extrêmement nettes. La plus sensible est, d'après l'auteur, sa transformation en phénylhydrazone $C^6H^5.Az^2H{=}CH.C^6H^4.AzO^2$: cette hydrazone forme des lamelles prismatiques orangées, fusibles à 148°. (Les hydrazones isomériques préparées avec les aldéhydes m. et p.-nitrobenzoïques fondent, la première à 120°, l'autre à 155°.)

Il convient d'opérer de la manière suivante pour la recherche de l'urée par cette méthode. L'extrait alcoolique de la substance à examiner est évaporé au bain-marie avec un excès d'aldéhyde o.-nitrobenzoïque en solution alcoolique ; le produit ainsi obtenu est complètement épuisé par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que l'alcool de lavage ne se colore plus par la phénylhydrazine : on a alors éliminé toute l'aldéhyde en excès. Le produit insoluble dans l'alcool est enfin soumis à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide sulfurique à 10 0/0 et un peu de chlorhydrate de phénylhydrazine en solution diluée : dans le cas où la substance à examiner renfermait de l'urée, on voit se produire une coloration rougeâtre, encore sensible pour la dose de $0^{gr},005$ d'urée.

AD. F.

Sur les amides de l'acide carbonique (II); **F. EMICH** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 321-353). — L'auteur a défini dans un précédent mémoire [*Bull.* (3), t. **1**, p. 54] ce qu'il entend par les amides de l'acide carbonique.

Il a constaté que tous les corps appartenant à ce groupe fournissent du cyanate de potassium par fusion avec de la potasse caustique; dans quelques cas, cette transformation peut être effectuée par l'action de la potasse alcoolique à 100° ; par exemple,

avec les uréthanes, l'urée, la cyanamide, la guanidine, le biuret, la dicyanodiamidine, la biguanide, la dicyanodiamide, l'acide amidodicyanique, et d'une façon générale avec les amides de l'acide carbonique ne renfermant que 2 atomes de carbone; parmi ces derniers l'acide cyanamidocarbonique fait seul exception.

La calcination des amides de l'acide carbonique avec de la chaux les convertit non en cyanate, mais en calcium-cyanamide. Ce résultat est facile à interpréter, car Drechsel a démontré que les cyanates alcalino-terreux se convertissent par la calcination en cyanamides substituées, suivant l'équation

$$Ca(AzCO)^2 = CO^2 + CaCAz^2.$$

Cette dernière réaction se produit également avec un certain nombre des dérivés des amides de l'acide carbonique, parmi lesquels il faut citer : la phénylurée, le méthyl-, l'éthyl- et l'isobutylbiguanide, l'acide urique, la théobromine, la caféine, les acides parabanique, oxalurique, fulminurique, la créatine, le sulfocyanate d'ammoniaque, la sulfo-urée.

Cette formation de calcium-cyanamide explique le déficit en azote que l'on observe dans l'analyse de ces substances par la méthode de Will et Warrentrap.

Enfin, les amides de l'acide carbonique ne se charbonnent pas quand on les chauffe au rouge sombre; elles se décomposent avec formation d'acide carbonique, d'ammoniaque, d'acide cyanique et de mellon. AD. F.

Sur la dibornylamine; R. LEUCKART et H. LAMPE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1851). — Par l'action du formiate d'ammoniaque sur le camphre il ne se fait pas seulement de la bornylamine $C^{10}H^{17}AzH^2$, mais on obtient en outre dans la rectification du produit brut saponifié une base qui bout au delà de 300°. Elle distille après purification à 334-336° et fond à 59-61°. C'est la *dibornylamine*. Cette base, presque insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les liquides organiques, se combine assez difficilement aux acides étendus et n'attire pas l'acide carbonique de l'air comme le fait la bornylamine.

Le *chlorhydrate* se précipite sous forme d'une masse cristalline lorsque l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution éthérée de la base. Il est assez soluble dans l'alcool, moins dans l'eau, et fond à 250° en se décomposant. Le *chloroplatinate* et le *chloromercurate* cristallisent anhydres; ce dernier fond

à 192-195°. L'*azotate*, obtenu par double décomposition avec le nitrate d'argent, est très peu soluble dans l'eau froide.

O. S. P.

Sur la tétrachloracétone symétrique ; Th. ZINCKE et O. KEGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1478). — Ce composé déjà obtenu par Levy et Jedlicka (*Bull.*, t. **50**, p. 293) se produit facilement par l'action du chlore sur la phloroglucine en présence d'eau.

Il suffit de diriger un courant de chlore jusqu'à refus dans la phloroglucine commerciale dissoute dans 10 grammes d'acide acétique, d'ajouter de l'eau et d'épuiser à l'éther pour obtenir, par évaporation de celui-ci (après avoir neutralisé avec de la craie), l'hydrate $CHCl^2.CO.CHCl^2 + 4H^2O$. Il fond à 48-49° et perd son eau par la distillation en donnant la tétrachloracétone.

Celle-ci se combine avec 2 molécules de phénylhydrazine en donnant le composé $C^{15}H^{12}Az^4$, fusible à 126°, que Pechmann et Whesarg ont précédemment obtenu au moyen de la dinitrosoacétone CHAzOH.CO.CHAzOH. La constitution de ce composé semble être exprimée par la formule :

$$\begin{array}{c} C^6H^5Az{=}Az{-}C\text{———}CH \\ CH \diagdown \quad \diagup Az \\ AzC^6H^5 \end{array}$$

Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle donne de l'aniline et en même temps deux produits basiques isomères de formule $C^{15}H^{14}Az^4$, ne régénérant pas le corps primitif par oxydation.

Le premier se sépare facilement à l'état de chlorhydrate, par refroidissement de la solution chlorostannique, et donne un sulfate très peu soluble dans l'eau. La base libre est incolore mais s'altère rapidement. Elle cristallise dans la ligroïne en lamelles fusibles à 75-77°.

Après avoir ainsi séparé la première base, le liquide filtré et débarrassé de l'étain par l'hydrogène sulfuré est précipité avec du carbonate de sodium et on fait cristalliser la base dans l'alcool. Elle fond à 192-193° et donne des sels beaucoup plus solubles que son isomère.

O. S. P.

Action de l'acide iodhydrique sur les acides crotoniques ; A. MICHAEL et P. FREER [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 95]. — L'acide iodhydrique s'unit avec une

très grande facilité à l'acide crotonique solide, même en solution diluée : le produit unique de cette réaction est l'acide β-iodobutyrique, contrairement aux résultats observés par Hemilian, puis par Fittig et Alberti : ces auteurs avaient obtenu une certaine quantité d'acide α-iodobutyrique, mélangé au dérivé β.

L'acide allocrotonique liquide se comporte vis-à-vis de l'acide iodhydrique identiquement comme son isomère : le produit unique de la réaction est l'acide β-iodobutyrique.

Cet acide allocrotonique, qui n'avait pas encore été préparé à l'état de pureté parfaite, peut être aisément purifié par distillation dans le vide : cette opération ne lui fait subir aucune altération.

AD. F.

Sur le γ-pentylèneglycol et son anhydride (tétrahydro-éthylfurfurane) ; A. LIPP (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2567). — L'auteur a préparé le γ-pentylèneglycol en réduisant à froid par l'amalgame de sodium à 3 0/0 une solution de l'alcool acétopropylique dans deux à trois fois son poids d'eau. On reconnaît que la réaction est terminée lorsque l'acétate de phénylhydrazine ne détermine plus de précipité, mais seulement un trouble dans la solution.

Pour séparer le glycol formé on ajoute du carbonate de potassium jusqu'à saturation et on décante la couche huileuse qui se sépare, les eaux-mères sont ensuite épuisées à l'éther. Le γ-pentylèneglycol est purifié par distillation. Il bout à 219-220° ($H = 713^{mm}$) sans décomposition. C'est un liquide ayant la consistance de l'acide sulfurique, soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et le chloroforme, moins dans l'éther, pas du tout dans le pétrole. La préparation se fait avec un rendement de 80 0/0.

Lorsqu'on le sature à froid d'acide bromhydrique et que l'on chauffe en tube scellé vers 100° pendant quelques heures, il se transforme en un *anhydride* bouillant vers 77-78° et en éther *dibromhydrique* qui bout à 200-202°. En le chauffant avec de l'acide bromhydrique à 40 0/0 on n'obtient que l'anhydride, et celui-ci, par l'action de l'acide fumant, se convertit en dibromhydrine.

L'anhydride se produit encore en chauffant le glycol avec un déshydratant tel que l'acide sulfurique à 60-70° 0/0. Cet anhydride est assez soluble dans l'eau, insoluble dans la potasse ; il ne réduit ni le nitrate d'argent ammoniacal, ni la liqueur de Fehling, et ne se combine pas à la phénylhydrazine ; sa densité à 0° est 0,8748 rapportée à l'eau à 0°. On ne peut l'hydrater en le chauffant avec de

l'eau, même vers 200°. Il est également sans action sur l'ammoniaque à cette température.

D'après son mode de formation et ses réactions on doit le considérer comme le *tétrahydrométhylfurfurane*

$$\begin{array}{ccc} & CH^2\text{---}CH^2 & \\ CH^3HC & & CH^2 \\ & O & \end{array}$$

d'autant plus que les anhydrides correspondant à des homologues supérieurs (le δ-hexylèneglycol par exemple) sont peu stables vis-à-vis de l'eau et de l'ammoniaque. O. S. P.

Sur quelques dérivés de l'imide dichloromaléique; G. CIAMICIAN et P. SILBER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2490). — Dans un mémoire précédent (*Bull.*, 3ᵉ série, t. **2**, p. 438) les auteurs ont déjà fait ressortir l'analogie qui existe entre le chloranile $CO{<}^{CCl=CCl}_{CCl=CCl}{>}CO$ et l'imide dichloromaléique $CO{<}^{CCl=CCl}_{AzH}{>}CO$. Indépendamment du nitrite de potassium et de l'aniline, qui donnent, dans les deux cas, des composés correspondants, d'autres réactifs leur ont fourni également des dérivés analogues.

L'ammoniaque en solution alcoolique transforme l'imide dichloromaléique en imide chloramidomaléique $C^4ClAzH^2O^2AzH$ que l'on purifie par cristallisation dans l'eau. Ce composé, insoluble dans la benzine, se dissout dans l'éther, l'alcool et les alcalis; il cristallise en aiguilles jaunes d'or, fusibles à 220°. C'est le seul composé qui se forme par l'action de l'ammoniaque en solution dans l'alcool absolu; avec l'alcool ammoniacal aqueux, on obtient en outre un corps fusible à 175°, qui se produit en plus grande quantité par l'action d'une solution aqueuse d'ammoniaque. C'est l'*acide dichlormaléinamique* $C^2Cl^2{<}^{COOH}_{COAzH^2}$. Il cristallise avec 1 molécule d'eau qu'il perd à 100° et ne fond pas sans se décomposer. Bien que monobasique, cet acide fournit un sel d'argent $C^4HCl^2AzO^3Ag^2$ lorsque l'on ajoute du nitrate d'argent à sa solution ammoniacale neutre.

La phénylhydrazine se combine également à l'imide dichloromaléique, en donnant un composé très peu soluble dans les divers dissolvants et qui cristallise dans l'acétone en aiguilles orangées fusibles à 269-271° avec décomposition. L'analyse lui assigne une

composition intermédiaire entre les deux formules $C^{16}H^{13}Az^5O^2$ et $C^{16}H^{15}Az^5O^2$, qui en feraient, la première un dérivé de l'imide dichloromaléique $C^4(AzHAzHC^6H^5)^2O^2AzH$, la seconde une dihydrazone du composé $CO<{CO-CO \atop AzH}>CO$. O. S. P.

Synthèse de l'acide aconitique au moyen de l'acide acétylène-dicarbonique; J. M. LOYEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3053).— En essayant de préparer l'acide acétylène-dicarbonique découvert par Bandrowsky en chauffant un jour entier des solutions alcooliques d'acide dibromosuccinique et de potasse caustique, l'auteur a remarqué la formation d'acide oxalique et d'acide aconitique. Il a constaté ensuite que ces acides prenaient naissance par l'action de la potasse alcoolique en excès sur l'acide acétylènedicarbonique, mais il n'a pas pu isoler de produits intermédiaires.

Il suppose que l'acétylène-dicarbonate de potassium donne par addition d'eau le sel de potassium de l'acide oxalacétique, lequel, en présence du sel primitif non décomposé, fournirait comme produit de condensation le sel d'un acide oxalaconitique; celui-ci serait ensuite scindé par l'action de la potasse caustique en oxalate et aconitate.

Il se pourrait aussi qu'il se formât d'abord, en partant de l'acide dibromosuccinique, un acide monobromomaléique qui réagirait sur l'oxalacétate de potassium pour donner l'oxalaconitate.

Le rendement en acide aconitique a été, malgré les pertes nécessitées pour l'isoler, de 30 0/0 du poids de l'acide acétylène-dicarbonique. F. R.

Dérivés benzoylés des alcools, des phénols et des sucres; Zd. H. SKRAUP (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 389-401). — L'auteur s'est servi de la méthode de Baumann, qui consiste à traiter à froid les composés hydroxylés par le chlorure de benzoyle en présence de soude caustique.

Phénols. — Les proportions employées ont été de 7 molécules NaOH et 5 molécules C^7H^5OCl par hydroxyle. On dissout le phénol dans la soude, puis on ajoute le chlorure, et on agite jusqu'à ce que l'odeur de ce dernier ait disparu. Le phénol fournit en quelques minutes un dérivé qui cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 65,5-70°.

La résorcine fournit une masse cristalline, fusible à 117,5-118°,5.

Le pyrogallol donne un dérivé tribenzoylé $C^6H^3O^3(C^7H^5O)^3$, qui cristallise dans l'alcool en beaux prismes fusibles à 89-90°.

La phloroglucine se convertit en un mélange de deux dérivés dibenzoylés $C^6H^4O^3(C^7H^5O)^2$ fusibles, l'un à 191-195°, l'autre à 163-165° ; on peut les séparer l'un de l'autre par cristallisation dans l'alcool.

Alcools polyatomiques. — Ils réagissent tous sur le mélange de soude et de chlorure en laissant déposer des substances résinoïdes, que l'on peut purifier par cristallisation dans l'alcool : la purification est d'autant plus difficile que l'alcool est d'une atomicité plus élevée. Tous ces produits sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther bouillant et dans l'alcool, très solubles à chaud dans l'acide acétique et dans la benzine.

La glycérine donne un dérivé tribenzoylé $C^3H^5(OC^7H^5O)^3$ fusible à 76-76°,5 ; l'érythrite, un dérivé tétrabenzoylé $C^4H^6(OC^7H^5O)^4$, fusible à 186,5-187° ; la mannite, deux dérivés pentabenzoylés $C^6H^9O(OC^7H^5O)^5$, fusibles, l'un à 70°, l'autre vers 80° ; soumis à l'action du mélange de soude et de chlorure, les deux éthers se transforment en un dérivé hexabenzoylé $C^6H^8(OC^7H^5O)^6$, fusible à 149°.

Sucres. — Le glucose fournit un dérivé assez difficile à priver complètement de toute trace de chlorure de benzoyle ; après des lavages répétés à la soude et quelques cristallisations dans l'alcool et dans l'acide acétique, ce dérivé fond à 179° et répond à la formule $C^6H^7O(OC^7H^5O)^5$.

Le galactose fournit comme le glucose un dérivé pentabenzoylé $C^6H^7O(OC^7H^5O)^5$ fusible à 165°.

Le lévulose donne un dérivé tétrasubstitué $C^6H^8O^2(OC^7H^5O)^4$, fusible à 108°.

Le saccharose se convertit en un éther hexabenzoïque

$$C^{12}H^{16}O^5(OC^7H^5O)^6,$$

fusible à 109°.

Le sucre de lait donne également un dérivé hexabenzoïque, fusible à 130-136° ; les eaux-mères alcooliques de ce dernier renferment un dérivé pentasubstitué.

Le maltose se comporte de même : il fournit un dérivé hexabenzoylé $C^{12}H^{17}O^5(OC^7H^5O)^6$, fusible vers 120°, et un dérivé pentabenzoylé $C^{12}H^{18}O^6(OC^7H^5O)^5$, fusible à 110-115° et plus soluble dans l'alcool que le précédent. AD. F.

Sur la constitution du glucose; Zd. H. SKRAUP (*Mon. f. Chem.*, t. 10, p. 401-411). — On admet généralement pour

le glucose la formule de structure $CH^2.OH\text{-}(CH.OH)^4\text{-}CHO$; néanmoins quelques chimistes préfèrent la suivante

$$CH^2.OH\text{-}(CH.OH)^3\text{-}\underbrace{CH\text{-}CH}_{O}.OH.$$

L'auteur a cherché à décider laquelle de ces deux formules doit être préférée.

Le pentabenzoylglucose ne se combine pas à la température ordinaire avec la phénylhydrazine; à chaud, il est décomposé par ce réactif avec formation de benzoylphénylhydrazine

$$C^7H^5O.Az^2H^2.C^6H^5;$$

mais dans aucun cas on n'a pu obtenir de dérivé phénylhydrazinique du pentabenzoylglucose.

D'autre part, l'oxydation du pentabenzoylglucose devrait conduire à un acide pentabenzoylgluconique : l'auteur a tenté cette transformation par le permanganate, par l'acide chromique, enfin par l'acide azotique; il n'a jamais obtenu que de l'acide benzoïque.

Ces deux résultats négatifs paraissent difficiles à interpréter avec la formule aldéhydique du glucose.

L'auteur a repris en outre l'étude de l'action de la phénylhydrazine sur le glucose, en employant constamment 2 parties de glucose, 1 partie d'eau et 2 parties de phénylhydrazine : le produit de la réaction était purifié par lavage à l'éther et cristallisation dans l'alcool. Il a obtenu *deux* dérivés phénylhydraziniques

$$C^6H^{12}O^5.Az^2H.C^6H^5;$$

l'un, le dérivé α, est identique avec le produit décrit par Fischer en 1887 et fond à 144-146°; l'autre, le dérivé β, fond à 115-116°; le premier, moins insoluble dans l'alcool que son isomère, cristallise en lamelles microscopiques ; l'autre se présente en longues aiguilles : tous deux sont d'ailleurs transformés par l'acétate de phénylhydrazine en phénylglucosazone, fusible à 206°.

Ce dernier résultat ne peut s'interpréter, d'après l'auteur, qu'en admettant que le glucose peut fonctionner tantôt comme aldéhyde (formule 1), tantôt comme anhydride d'un alcool heptatomique (formule 2). AD. F.

Transformation de dérivés du pentaméthylène en ceux de la benzine, de la pyridine et du thiophène; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2827). — On sait que, par l'action du chlore sur les phénols, on peut passer des

dérivés de la benzine à des dérivés se rattachant au pentaméthylène; l'auteur est parvenu à effectuer la transformation inverse en partant de deux dérivés à structure pentagonale (obtenus eux-mêmes dans l'action du chlore sur le phénol) et à remonter de là au noyau hexagonal primitif.

L'acide trichloropentènedioxycarbonique

$$\begin{array}{ccc} & CO^2H & \\ & | & \\ & C(OH) & \\ CCl^2 \diagup & & \diagdown CH^2 \\ | & & | \\ C(OH) & = & CCl \end{array}$$

traité par l'eau et le brome en tube scellé vers 90-100° donne naissance à un corps cristallisé de formule $C^6H^8BrCl^3O^6$ et que l'on doit considérer comme un hydrate $C^6H^4BrCl^3O^4 + 2H^2O$. Il est peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool et l'éther, et fond à 87°. Séché dans le vide, il perd d'abord une molécule d'eau, puis une seconde au bout d'nn temps fort long, et, recristallisé dans le chloroforme, fond alors à 136°. Ce composé, par ébullition avec le carbonate de soude, se transforme intégralement en acide *chlorobromanilique* $C^6ClBr(OH)^2O^2$. Il est probable que la transformation de l'anneau pentagonal en dérivé benzénique a lieu dans la réaction du brome et de l'eau sur l'acide trichloropentènedioxycarbonique avec formation du composé

$$\begin{array}{ccc} & CO & \\ CCl^2 \diagup & & \diagdown CO \\ | & & | \\ CO \diagdown & & \diagup CHBr \\ & CHCl & \end{array} + 3H^2O = C^6H^8BrCl^3O^6$$

bien que l'on n'ait pu y déterminer que 2 molécules d'eau. En effet, ce composé n'est pas un véritable acide, bien que soluble dans les alcalis, car l'éther l'enlève à ses solutions, et il ne jouit d'aucune des propriétés du corps primitif (à structure pentagonale), dont on pourrait aussi le considérer comme un simple dérivé bromé.

Par l'action de l'ammoniaque sur un autre dérivé du pentaméthylène, le chlorodicétopentaméthylène $CH^2 < {CO-CO \atop CH^2} > CHCl$, on obtient une chloropyridine identique à celle que Ciamician a préparée au moyen du pyrrol potassé et du chloroforme. Il suffit de faire bouillir la solution sodique de ce composé avec un excès d'acétate d'ammoniaque pour recueillir la base entraînée par la vapeur d'eau.

Enfin le même composé permet d'arriver à la série du thiophène. En traitant ce chlorodicétopentaméthylène par l'hydrogène sulfuré, l'auteur a obtenu de l'aldéhyde α-thiophénique, d'après la réaction :

$$\begin{array}{c} CH^2\text{——}CH^2 \\ CHCl\diagdown\ \diagup CO \\ CO \end{array} + H^2S = \begin{array}{cc} CH^2 & — CH^2 \\ | & | \\ CHCl & CO \\ | & | \\ COH & SH \end{array} = COH\text{-}\begin{array}{c} CH\text{——}CH \\ C\diagdown\ \diagup CH \\ S \end{array} + H^2O + HCl.$$

On peut donc par ces moyens, assurément fort détournés, passer de la série de la benzine à celle de la la pyridine et du thiophène.

O. S. P.

Action du chlorure de zinc sur l'éthylacétanilide; A. PICTET et R. BUNZL (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1847). — Bernthsen et Bender ayant montré que, par l'action du chlorure de zinc sur les dérivés acides de la diphénylamine, il se forme des dérivés de l'acridine, les auteurs ont cherché à obtenir de même avec l'éthylacétanilide une dihydrolépidine.

Le mélange de chlorure de zinc et d'éthylacétanilide est chauffé vers 250-260°, puis dissous dans l'acide chlorhydrique très étendu. Il se sépare déjà une partie résineuse insoluble. La solution est décomposée par les alcalis et épuisée à l'éther, celui-ci évaporé, et le résidu traité par l'anhydride acétique, puis fractionné. On sépare ainsi une base tertiaire, bouillant vers 240°, et un dérivé acétylé qui passe à la distillation au delà de 300° et cristallise par refroidissement.

La base liquide n'est autre que de la *quinaldine*, comme le montrent son analyse, celles du chloromercurate et du chloroplatinate et les constantes physiques de différents sels (picrate, iodométhylate, iodéthylate). Sa formation s'explique facilement en admettant qu'à la température de l'expérience l'éthylacétanilide se transforme d'abord en o.-acétylamido-éthylbenzine qui se condense ensuite avec perte d'hydrogène.

Cette hypothèse est du reste appuyée par ce fait que le dérivé acétylé solide qui se produit en même temps, saponifié par l'acide chlorhydrique, renferme de la *p.-amido-éthylbenzine* bouillant à 213-214°, et dont le sulfate est très peu soluble dans l'eau.

De plus, en chauffant directement avec du chlorure de zinc de l'o.-acétylamido-éthylbenzine, il se forme aussi de la quinaldine.

O. S. P.

Réaction de l'iodopseudocumène symétrique sous l'influence de l'acide sulfurique; C. KURZEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1586). — L'iodopseudocumène symétrique $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}I_{(6)}$, obtenu par l'action de l'iodure de potassium sur le sulfate diazoïque de la pseudocumidine, se dissout dans l'acide sulfurique concentré, puis la solution brunit et laisse déposer une masse semi-fluide, formée de deux diiodopseudocumènes isomères.

La liqueur sulfurique filtrée, additionnée d'eau glacée, fournit, par addition de carbonate de baryum, un mélange de pseudocumène-sulfonate de baryum $(C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3_{(6)})^2Ba$ facilement soluble dans l'eau, et un dérivé iodosulfoné très peu soluble.

Les sels de baryum et de sodium renferment 1 molécule d'eau. L'acide libre est assez soluble dans l'eau, mais beaucoup moins dans l'acide sulfurique étendu.

Si l'on chauffe l'iodopseudocumène avec l'acide sulfurique concentré, on n'obtient que des produits exempts d'iode.

O. S. P.

Sur une nouvelle classe de phénols iodés; J. MESSINGER et **G. VORTMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2312). — En ajoutant une solution d'iode dans l'iodure de potassium à une solution alcaline de phénol chauffée vers 50-60°, on obtient un précipité rougeâtre, amorphe, qui contient de l'iode substitué à l'hydrogène de l'oxhydrile aussi bien qu'à celui du noyau. Cette réaction est absolument générale avec tous les phénols et n'a pas lieu, comme on pouvait s'y attendre, avec les éthers. Pour déterminer la quantité d'iode qui entre en réaction, l'auteur acidule la liqueur refroidie, après y avoir ajouté un excès d'iode, et titre par l'hyposulfite la quantité qui en reste encore. Ces composés sont en général peu stables : ils perdent de l'iode quand on les chauffe et sont solubles dans l'alcool, l'éther, le chloroforme.

Phénol. — La réaction se passe entre 1 molécule de phénol et 3 d'iode. Le précipité, lavé à l'eau, répond à la formule $C^6H^3I^3O$. Il fond à 157° en se décomposant ; par distillation avec la vapeur d'eau, il perd de l'iode et donne un corps cristallisé en aiguilles incolores, fusibles à 138-140° (sans doute du diiodophénol). Chauffé avec de la potasse, il se dissout partiellement, et en acidulant le liquide filtré on obtient du triiodophénol, fusible à 154-156°.

Réduit par l'amalgame de sodium ou la poudre de zinc en solution alcaline, ce composé rouge reproduit le phénol.

Crésols. — Les trois crésols donnent des dérivés analogues, mais le dérivé de l'o.-crésol contient deux atomes d'iode, tandis que celui du m.-crésol en renferme trois et que le p.-crésol fournit un mélange de dérivés di- et triiodé.

Thymol. — Avec le thymol on obtient d'abord un dérivé diiodé $C^3H^7\text{-}C^6H^2I{<}^{CH^3}_{OI}$, qui ne peut être séché sans perdre une partie de son iode. Ce dérivé, qui fond à 110° en se décomposant, se transforme, quand on le fait bouillir avec de l'eau, des alcalis étendus, de l'hyposulfite de sodium, etc., en un corps jaune, fusible à 165°, qui, par addition d'iode en solution alcaline, régénère le composé précédent.

Soumis à l'hydrogénation, il ne reproduit pas le thymol, mais un composé fusible à 135°, et présentant à peu près la composition d'un oxydithymol.

Résorcine. — Elle fournit un précipité rouge violet de formule $C^6H^2I^2{<}^{OK}_{OI}$, qui, par l'action des acides étendus, prend une couleur un peu plus claire en se transformant dans le phénol correspondant.

Acides oxybenzoïques. — L'acide salicylique donne un précipité de formule $C^6H^3I{<}^{CO^2K}_{OI}$, qui, par ébullition avec les alcalis, est reprécipité par les acides à l'état d'acide diiodosalicylique.

L'acide m.-oxybenzoïque fournit de même le dérivé

$$C^6HI^3{<}^{CO^2K}_{OI}.$$

Naphtols. — Les deux naphtols donnent de même des dérivés; l'un (α) violet foncé, l'autre (β), jaune verdâtre, fond vers 100° et renferme un peu plus d'iode que d'après la formule $C^{10}H^7IO$.

O. S. P.

Transformation des éthers de la benzine-azorésorcine en dérivés de l'oxyhydroquinone; J. BECHHOLD (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2374). — La p.-benzine-azorésorcine $C^6H^3(OH)^2_{(1.3)}\text{-}Az_{(4)}{=}Az\text{-}C^6H^5$, débarrassée de l'isomère ortho qui se produit en même temps, traitée par la potasse en solution dans l'alcool absolu, puis par l'iodure de méthyle, se transforme d'abord en éther monométhylique, fusible à 115-116°. Ce composé, très soluble dans l'alcool à l'ébullition et peu à froid, se dissout également dans l'acide sulfurique concentré. Il ne donne pas de dérivé acétylé cristallisable. Par l'action de la potasse et de l'io-

dure de méthyle, il fournit l'éther diméthylé, qui forme des cristaux rouge grenat, fusibles à 91°, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le sel de potassium de la p.-benzine-azorésorcine est très peu soluble dans l'alcool absolu, tandis que celui de l'orthobenzine-azorésorcine $C^6H^3(OH)^2_{(1.3)}$-$Az_{(2)}$=Az-C^6H^5 s'y dissout facilement. Traité par l'iodure de méthyle, il fournit de même uniquement un dérivé diméthylé, fusible à 96-97°.

L'éther diméthylique de la p.-benzine-azorésorcine en solution alcoolique est réduit par le chlorure stanneux. Après précipitation de l'étain par l'hydrogène sulfuré, le liquide filtré est concentré dans un courant de gaz carbonique, puis saturé par le carbonate de soude et distillé dans un courant de vapeur qui entraîne l'aniline ; on épuise alors à l'éther, et celui-ci, agité avec de l'acide chlorhydrique concentré, fournit le *chlorhydrate d'amidodiméthylrésorcine* sous forme de cristaux, qu'on purifie par sublimation vers 110°. La solution aqueuse de ce sel bleuit à l'air, surtout en présence d'un alcali. La base libre forme des cristaux, fusibles à 39-40°, très altérables. Le dérivé acétylé correspondant, obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur le chlorhydrate, fond à 115-116° et est très stable. Il en est de même du dérivé benzoylé, qui fond à 173°.

Le chlorhydrate d'amidodiméthylrésorcine en solution alcoolique, traité par la quantité correspondante de potasse solide, puis chauffé au réfrigérant à reflux avec du sulfure de carbone, fournit la *tétraméthoxydiphénylthio-urée* $CS[AzHC^6H^3(OCH^3)^2]^2$, qui est très peu soluble dans les dissolvants usuels et fond à 159-160°. Il se produit en même temps du *diméthoxyphénylsénévol* CS.Az.$C^6H^3(OCH^3)^2$, qui, selon les circonstances de sa cristallisation, présente trois formes différentes. Par refroidissement d'une solution éthéro-alcoolique, il se présente en aiguilles jaunes, fusibles à 119-120°. Par l'évaporation lente de cette solution, il cristallise en pyramides brillantes, fusibles à 155°. Enfin si on le dissout dans l'aniline et que l'on précipite par l'acide chlorhydrique, on a une masse blanche, fusible à 57°.

En oxydant par le mélange chromique le chlorhydrate de l'amidodiméthylrésorcine, on obtient la *méthoxyquinone*

$$C^6H^3O^2_{(1.4)}(OCH^3)_{(3)},$$

qui, purifiée par sublimation vers 80° ou par cristallisation dans l'alcool, fond à 140°.

L'éther monométhylique de la p.-résorcine-azobenzine, réduit de

même par le chlorure stanneux, fournit une *amidométhylrésorcine* $C^6H^3OH(OCH^3)AzH^2$ très altérable, fusible à 137-138°.

O. S. P.

Action de l'iodure de phosphonium sur l'aldéhyde benzoïque; S. LITTHAUER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2144). — L'iodure de phosphonium, chauffé à 100° pendant quelques heures avec de l'aldéhyde benzoïque, au lieu de donner d'abord de l'alcool benzylique, puis de l'iodure de tétrabenzylphosphonium, s'oxyde en donnant des acides phosphiniques benzylés.

Lorsque l'on chauffe légèrement avec de l'eau le produit brut de la réaction, une partie se dissout, et par cristallisation on obtient une masse cireuse qui, cristallisée dans l'alcool ou l'acide acétique, se transforme en prismes fusibles à 166°. C'est l'*acide benzylphosphinique* $POC^7H^7(OH)^2$; il est insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme et le pétrole. Traité par l'acide nitrique fumant refroidi à 0°, il fournit un *dérivé nitré* soluble à chaud dans l'acide nitrique concentré et qui se décompose sans fondre vers 217°.

La portion insoluble dans l'eau, agitée avec de la potasse, se scinde en deux parties, dont l'une est soluble et précipitable par les acides. On obtient, par cristallisation de ce composé dans l'alcool, des cristaux fusibles à 191°, présentant la composition de l'*acide dibenzylphosphinique* $PO(C^7H^7)^2OH$. Ce corps a des propriétés acides faibles ; ainsi il ne décompose pas les carbonates et ne rougit pas le tournesol. Son *sel de potassium* est soluble dans l'alcool. Celui *d'argent* ne cristallise pas et n'a pu être purifié. Traité par l'iodure de méthyle, il se transforme en *éther méthylique* qui, après cristallisation dans la ligroïne, fond à 75°. L'acide nitrique fumant le convertit en *dérivé dinitré*, soluble dans l'acide acétique chaud, et qui fond à 210-212°.

Le produit insoluble dans l'eau et les alcalis cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fusibles à 213°, solubles dans la benzine, l'éther et le chloroforme; c'est l'*oxyde de tribenzylphosphine* $PO(C^7H^7)^3$.

O. S. P.

Sur le dioxalate de p.-toluidine; E. BORNEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2710). — Les indications qu'on trouve dans la littérature sur la quantité d'eau de cristallisation que renferme le dioxalate de p.-toluidine ne concordent pas ; tandis que Rosenstiehl lui attribue 1 aq., Beilstein l'indique dans son traité comme hydre.

D'après les recherches de l'auteur, ces deux indications sont erronées ; le dioxalate de p.-toluidine cristallise avec 1/2 aq. Ce sel est complètement stable à l'air et conserve jusqu'à 70° un poids constant ; au-dessus de cette température, les cristaux deviennent mats et régénèrent leurs composants. F. R.

Remarque sur un travail de Léo Sempotowski sur les dérivés isomères de l'éthylbenzine ; W. SUIDA (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2915). — Ce mémoire n'est qu'une réclamation de priorité à propos de l'o.-éthylphénol et de son dérivé sulfoné. O. S. P.

Sur les produits de décomposition de l'acide chloranilique ; A. HANTZSCH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2841). — Dans une communication précédente, l'auteur a montré que, sous l'influence de l'acide hypochloreux, l'acide chloranilique se détruit en donnant naissance à un dérivé du pentaméthylène, l'acide *trichlorodicétopentaméthylènoxycarbonique*

$$CHCl\left\langle\begin{matrix}\overset{CO^2H}{COH}\\ CO-CO\end{matrix}\right\rangle CCl^2,$$

qui, par l'action de l'acide sulfurique, se transforme en un isomère à chaine normale, l'acide *trichlorodiacétylglyoxylique* $CHCl^2.CO.CO.CHCl.CO.CO^2H$. Depuis, l'auteur a étudié l'action d'un excès d'hypochlorite sur ces composés, ainsi que celle des réducteurs.

Dans le premier cas, on obtient le même acide par l'action d'un excès d'hypochlorite sur l'acide chloranilique lui-même : on ajoute au chloranilate de potassium de l'hypochlorite de sodium (exempt de chlore libre) jusqu'à décoloration, puis une quantité égale, et on abandonne le mélange à froid pendant un jour.

Le liquide acidulé est alors épuisé longuement à l'éther, et celui-ci abandonne par évaporation un acide, que l'on purifie par cristallisation de son sel d'ammoniaque. L'acide cristallise en belles aiguilles blanches, solubles dans l'eau et l'alcool, un peu moins dans l'éther, et fond à 216° en se décomposant complètement. Il cristallise avec 2 molécules d'eau, qu'il perd sur l'acide sulfurique, et possède alors une composition exprimée par la formule brute $C^3H^2Cl^2O^3$. Ce n'est pas de l'acide dichloropyruvique, dont la formation s'expliquerait aisément au moyen de l'acide trichlorodicétopentaméthylènoxycarbonique, car ses propriétés dif-

fèrent absolument de celles de l'acide dibromopyruvique déjà connu, et de plus l'acide dichloropyruvique lui-même a été obtenu dans la suite de ces réactions et ne lui ressemble en rien. Il convient donc de doubler sa formule, et l'auteur le considère comme l'hydrate de l'*acide tétrachloropentaméthylènoxycarbonique*

$$\begin{array}{ccc} & CO^2H & \\ & COH & \\ CCl^2 & & CCl^2 \\ C(OH)^2 & \text{———} & CO \end{array}$$

par suite de ses analogies avec l'acide trichloré précédent, bien qu'il soit infiniment plus stable vis-à-vis de l'acide sulfurique et des oxydants.

Le sel ammoniacal correspondant $C^6H^2(AzH^4)^2Cl^4O^6 + H^2O$ cristallise dans l'alcool en gros prismes courts qui fondent à 147-148° en se décomposant. Celui de baryum est assez soluble dans l'eau, très facilement dans l'acide acétique.

Traité à la température de 130° par le brome et l'eau, cet acide donne un composé qui, cristallisé dans l'acide nitrique concentré, fond à 58° et présente les propriétés d'une acétone hexahalogénée, et semble être la tétrachlorodibromo-acétone

$$CCl^2Br.CO.CCl^2Br.$$

Par l'action des agents réducteurs, les acides tri- et tétrachlorodicétopentaméthylènoxycarbonique donnent naissance à des acides qui en dérivent, par substitution de 2 atomes d'hydrogène à 2 de chlore. Il convient d'opérer la réduction par la poudre de zinc et l'ammoniaque, en refroidissant avec soin ; mais le rendement est toujours assez faible. L'*acide monochloré* fond à 147° en se décomposant, et, de même que l'acide dont il dérive, semble donner naissance, par l'action de l'acide sulfurique concentré, à un isomère, l'*acide chlorodiacétylglyoxylique*

$$CH^2Cl.CO.CO.CH^2.CO.CO^2H;$$

le brome le transforme en *pentabromochloracétone*, fusible à 91°. L'acide dichloré se purifie également au moyen du sel ammoniacal, qui fond à 232°. A froid, la lessive de soude le transforme en acide oxalique, tandis que le brome ne l'attaque pas à cette température.

L'acide trichlorodiacétylglyoxylique, en solution légèrement alcaline, additionné de molécule d'hypochlorite, donne au bout de vingt-quatre heures, par addition d'acide et épuisement à l'éther, un acide fusible à 146° avec décomposition, très soluble

dans ces divers dissolvants et de formule $C^6H^4Cl^4O^6$. Comme, par ébullition avec les alcalis, il ne donne pas de chloroforme, il convient de lui donner la formule $CH^2Cl.CO.CO.Cl^2.C(OH)^2.CO^2H$.

En présence d'un excès d'hypochlorite, ce nouvel acide est lui-même transformé en un autre fusible à 78-79° et très soluble dans l'eau. Sa formule brute est $C^6H^6Cl^4O^7$; mais il convient de le considérer comme un hydrate de l'acide *dichloropyruvique* $C^3H^2Cl^2O^3 + 1/2H^2O$. Traité par le brome, il se transforme en acide *dichlorobromopyruvique*, qui cristallise avec 3 molécules d'eau, et la constitution de celui-ci est bien établie par le fait que les alcalis le transforment rapidement en dichlorobromoforme et acide oxalique. O. S. P.

Sur la constitution de l'acide cuménylpropionique; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2266). — Pour élucider directement la constitution de l'acide cuménylpropionique et déterminer s'il contient réellement le groupement propyle, ainsi qu'il résultait de ses expériences précédentes, l'auteur a préparé ce composé de trois façons différentes :

1° Par l'action du cuminol sur l'acide malonique, hydrogénation de l'acide cuminylmalonique et transformation en acide cuménylpropionique ;

2° Par l'action du chlorure de cumyle sur l'éther sodomalonique et transformation de l'éther cumylmalonique en acide cuménylpropionique ;

3° Par l'action du chlorure de cumyle sur l'éther sodacétylacétique et dédoublement de l'éther cumylacétylacétique.

Dans les trois cas, il s'est formé le même acide cuménylpropionique, fusible à 75°,5. D'après les deux derniers modes de synthèse, cet acide contiendrait indubitablement le groupement isopropyle, ce qui est en contradiction avec les expériences précédentes de l'auteur. Aussi l'auteur ne considère pas la question comme résolue et continue ses recherches.

L'acide *cuminolmalonique* $(CH^3)^2.CH.C^6H^4.CH{=}C{=}(CO^2H)^2$, préparé comme il a été dit plus haut, est facilement soluble à chaud dans l'eau et la benzine, peu à froid. Par l'ébullition de ses solutions, il se décompose en cuminol et acide malonique. Selon les circonstances de sa cristallisation, il peut renfermer une molécule d'eau ou de benzine. Il fond alors à 89-90° ou à 96-97°.

L'acide libre s'obtient en chauffant longtemps ces combinaisons vers 90°. Il fond à 137°. Chauffé vers 160°, il perd de l'anhydride carbonique et donne de l'acide *cuménylacrylique* fusible à 157-158°.

L'amalgame de sodium le transforme en acide *cumylmalonique*, qui fond à 165° et est insoluble dans la benzine, même à l'ébullition.

L'*éther cumylmalonique*, obtenu par l'action du chlorure de cumyle sur l'éther sodomalonique, est liquide et bout entre 225° et 229°. Par saponification, il fournit l'acide précédent, fusible à 165°.

L'*éther cumylacétylacétique* n'a pas été obtenu pur. Son point d'ébullition est compris entre 280 et 300°. Chauffé au bain-marie avec une lessive de potasse concentrée, il se détruit en donnant de l'acide cuménylpropionique qui se dissout et de la *cumylacétone* $C^3H^7.C^6H^4.CH^2.CH^2.CO.CH^3$. Celle-ci bout à 260-265° (H = 758) et donne une acétoxime qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, fond à 56-57°. O. S. P.

Sur l'acide p.-carbohydrocinnamique et quelques-uns de ses dérivés; O. WIDMAN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2272). — Cet acide s'obtient dans l'oxydation de l'acide cuménylpropionique au moyen de l'acide nitrique étendu (1 p. d'acide de densité 1.2, et 2 p. d'eau). Par refroidissement de la liqueur, il se dépose en boules incolores assez solubles dans l'eau ou l'alcool bouillants. Il fond à 277-278° avec sublimation notable.

L'acide nitrique fumant le convertit en un dérivé nitré, soluble dans l'eau bouillante ou dans l'alcool et extrêmement soluble à froid dans l'alcool méthylique, insoluble dans la benzine. Il fond à 191-192°.

Ce dérivé nitré, en solution dans l'ammoniaque, est réduit par le sulfate ferreux. Lorsque l'on ajoute de l'acide chlorhydrique, après filtration, il se dépose au bout de quelque temps des lamelles brillantes, insolubles dans la benzine, peu solubles dans l'alcool. Ce composé fond à 280°.

C'est un *acide hydrocarbostyrilecarbonique* de formule

CH²
CH²
CO²H.C CO
AzH

Son éther méthylique cristallise dans l'alcool en tables carrées, jaunes, fusibles à 191-192°. O. S. P.

Sur l'acide o.-crésyl-β-imidobutyrique; B. PAWLEWSKI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2203). — L'auteur, ayant obtenu

cet acide à l'état de pureté, indique les constantes physiques qui n'avaient pas encore été publiées. Cristallisé dans l'alcool ou dans l'eau bouillante, il forme de beaux prismes de plusieurs centimètres de long et fusibles à 110-112°, mais ne se solidifiant qu'à 85-87°. Leur densité à 20° est 1,24201. O. S. P.

Sur la phtaléine de la pyrocatéchine; A. BAEYER et E. KOCHENDOERFER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2196). — La pyrocatéchine ne s'unit à l'anhydride phtalique pour donner une phtaléine qu'en présence d'un agent de condensation (le plus avantageux est le chlorure de zinc). Pour la purifier on ajoute de la lessive de soude très étendue au produit de la réaction jusqu'à coloration bleue persistante et on épuise à l'éther. Celui-ci abandonne par évaporation la phtaléine, que l'on redissout dans l'eau chaude et qu'on décolore au noir animal. Après épuisement à l'éther et évaporation de celui-ci elle forme une masse jaunâtre incristallisable, qui se dissout en bleu dans les alcalis et en violet dans les carbonates alcalins.

L'acide sulfurique concentré la dissout avec une coloration rouge, et l'addition d'eau la précipite inaltérée.

La poudre de zinc réduit la solution dans les alcalis en donnant la phtaline correspondante. Contrairement aux phtaléines des autres phénols diatomiques, elle ne renferme pas d'oxygène anhydridique et contient ses quatre oxhydriles, comme le montre la production d'un dérivé tétrabenzoylé

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l}C{=}[C^6H^3(OC^7H^5O)^2]^2\\ \quad >O\\ CO\end{array}\right. .$$

Avec le gaïacol, c'est le chlorure stannique qui semble le meilleur agent de condensation pour obtenir la phtaléine correspondante. Les propriétés générales sont les mêmes que celles de la précédente, si ce n'est que, contenant déjà deux groupements OCH^3, elle ne peut fournir qu'un dérivé dibenzoylé. O. S. P.

Action de la phénylhydrazine sur la phloroglucine et la résorcine; A. BAEYER et E. KOCHENDOERFER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2189). — Lorsque l'on abandonne ensemble un mélange intime de phloroglucine (1 mol.) et de phénylhydrazine (3 mol.), ou mieux si l'on ajoute cette quantité de phénylhydrazine à une solution de phloroglucine dans l'alcool absolu, et que l'on maintienne le produit à l'abri de l'air et de la

lumière, il se dépose bientôt des petits cristaux qui, après lavage à la benzine, fondent à 78-83°.

C'est une combinaison de formule $C^6H^3(OH)^3.3C^6H^5AzH.AzH^2$. Elle est du reste peu stable et se décompose spontanément au bout de quelque temps. Les alcalis à froid la dédoublent en ses composants.

La solution alcoolique précédente, abandonnée à la température ordinaire, redissout peu à peu les cristaux qui se sont d'abord déposés, puis, au bout de quelques jours, il s'en produit de nouveaux, que l'on purifie en les faisant cristalliser dans le toluène bouillant après lavage à l'alcool. Ils forment des aiguilles incolores et inodores, fusibles à 143-144°, et répondant à la formule $C^{18}H^{18}Az^4O$.

Ils résultent donc de la fixation de 2 molécules de phénylhydrazine avec départ de 2 molécules d'eau. Ce composé, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, se dissout également dans les alcalis étendus avec une coloration jaune, et dans les acides avec une coloration rouge. Toutes les tentatives faites pour introduire une troisième molécule de phénylhydrazine ont échoué.

Le composé précédent, en solution dans la soude étendue, et additionné de chlorure de benzoyle, donne naissance à une masse jaunâtre qui, lavée à l'eau et recristallisée dans l'alcool étendu, fond à 176°. C'est un dérivé pentabenzoylé, comme le montre la saponification. Il convient donc d'admettre pour le corps précédent la formule :

$AzH{-}AzHC^6H^5$

HO ⬡ $AzH{-}AzHC^6H^5$

Celui-ci est oxydé par le chlorure ferrique et transformé en 1.3.5 diphénylazophénol

$Az{=}AzC^6H^5$

HO ⬡ $Az{=}AzC^6H^5$

que l'on purifie en passant par le sel de sodium. Il fond à 176-177° et est peu soluble dans le chloroforme, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Ce composé donne un dérivé benzoylé fusible à 148-150°.

La résorcine, traitée de la même façon, donne seulement naissance à un dérivé d'addition peu stable $C^6H^4(OH)^2 2C^6H^5AzHAzH^2$, ui fond à 76° après cristallisation dans la benzine et présente les mes réactions générales que le dérivé de la phloroglucine.

Comme lui, il se décompose immédiatement au contact de l'oxyde de cuivre avec perte d'ammoniaque.

Dans aucun cas on n'a pu obtenir de produit de condensation.

O. S. P.

Sur quelques dérivés de l'acide oxyphénylacétique et sur l'huile essentielle de la moutarde blanche; H. SALKOWSKI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2137). — En traitant par l'hydrogène sulfuré le précipité que donne le nitrate d'argent dans une solution de sinalbine extraite de la moutarde blanche, Will et Laubenheimer ont obtenu, indépendamment du sulfate de sinapine, le nitrile d'un acide oxyphénylacétique qu'ils ont considéré comme le dérivé ortho. L'auteur a comparé ce produit avec l'acide p.-oxyphénylacétique qu'il avait déjà préparé et conclut à leur complète identité.

Le *nitrile p.-oxyphénylacétique* $C^6H^4<^{CH^2CAz}_{OH}$ s'obtient facilement en ajoutant peu à peu la quantité nécessaire de nitrite de sodium à une solution bouillante et fortement acide de cyanure de p.-amidobenzyle. Il bout à 330°,5 sous la pression de 756 ^{m},5.

Chauffé pendant quelques heures avec de l'iodure de méthyle et la quantité théorique de potasse, il se transforme en *éther méthylique* $C^6H^4(OCH^3)CH^2CAz$, qui est liquide et bout à 286-287° ($H = 761^{mm}$).

Cet éther-nitrile, chauffé au bain-marie avec 5 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau, fixe les éléments de l'eau et se transforme en *p.-méthoxyphénylacétamide* que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Elle forme des lamelles incolores fusibles à 188-189°, peu solubles dans l'alcool froid et insolubles dans l'eau.

Les éthers méthylique et éthylique de l'acide p.-oxyphénylacétique bouillent à 310 et 314° ($H = 760^{mm}$,5). L'ammoniaque *aqueuse* les transforme en amide, qui cristallise dans l'eau en grandes lames fusibles à 175°.

Lorsque l'on essaye de préparer l'oxybenzylamine par le procédé d'Hofmann (action du brome et des alcalis) au moyen de l'oxyphénylacétamide, il se produit en majeure partie des dérivés bromés, et il en est de même avec le dérivé méthylé. L'auteur a obtenu ainsi un acide *bromo-p.-méthoxyphénylacétique* $C^6H^3Br(OCH^3)CH^2CO^2H$ très peu soluble dans l'eau, facilement dans l'alcool, et qui fond à 114-115°.

L'amidobenzylamine a été obtenue au moyen du chlorure de

p.-nitrobenzyle par le procédé de Gabriel (action de la phtalimide potassique sur les chlorures alcooliques).

La *p.-nitrobenzylphtalimide*, qui se forme d'abord, cristallise dans l'acide acétique en prismes jaunes, fusibles à 174-175°. A 190-200° l'acide chlorhydrique la dédouble en acide phtalique et p.-nitrobenzylamine, qui a été ensuite soumise à la réduction. La *p.-amidobenzylamine* donne deux chloroplatinates, l'un

$$[C^6H^4(AzH^2)CH^2AzH^2 2HCl]^2PtCl^4,$$

déjà décrit par Amsel et Hofmann, l'autre

$$C^6H^4(AzH^2)CH^2.AzH^2 2HClPtCl^4 + H^2O.$$

L'acide nitreux la transforme facilement en p.-oxybenzylamine qui se précipite de sa solution chlorhydrique au moyen de lessive de soude et se redissout dans un excès d'alcali. Elle cristallise avec 1 molécule d'eau et fond à 95°, en se décomposant avec perte d'ammoniaque.

Chauffée en solution alcoolique avec du sulfure de carbone, elle se convertit en *p.-oxybenzylsénevol* $C^6H^4OH(CH^2AzCS)$. C'est une huile insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis et très peu volatile dans la vapeur d'eau. O. S. P.

Sur les produits de condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le phénol et le thymol; A. RUSSANOW (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1943). — Contrairement aux assertions émises par Michael et Ryder (*Bull.*, t. **42**, p. 368, et *Amer. Journ.*, t. **9**, p. 130) les aldéhydes aromatiques réagissent sur les phénols tout comme les aldéhydes grasses (c'est-à-dire dans la proportion de 1 molécule d'aldéhyde pour 2 de phénol) en donnant des dérivés du triphénylméthane nettement cristallisés.

Avec le phénol et l'aldéhyde benzoïque la réaction a lieu d'elle-même, mais mieux en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique. Le produit, débarrassé de l'excès d'aldéhyde ou de phénol par distillation dans un courant de vapeur, est lavé à l'eau froide, séché et pulvérisé. Il reste une masse soluble dans les alcalis qui, après lavage à la benzine, est purifiée par cristallation dans l'alcool faible.

Le *dioxytriphénylméthane* ainsi obtenu forme environ la moitié du poids de l'aldéhyde employée. Il cristallise en longues aiguilles brillantes fusibles à 160°, peu solubles à froid dans la benzine, insolubles dans le pétrole et le sulfure de carbone. Il donne à chaud, avec l'eau de brome puis la potasse, une belle coloration bleue.

L'éther *diacétique* $C^6H^5CH(C^6H^4C^2H^3O^2)^2$ cristallise en houppes

formées de tables orthorhombiques, fusibles à 109-111° et facilement solubles dans les dissolvants usuels.

L'éther *dibenzoïque* fond à 129-130°, mais ne recristallise pas par refroidissement.

En traitant avec précaution par l'acide nitrique une solution acétique de dioxytriphénylméthane, on obtient un dérivé dinitré qui, après cristallisation dans l'alcool, forme des aiguilles jaunes fusibles à 133-134°.

Avec le thymol et l'aldéhyde benzoïque, le rendement en *phényldithymolméthane* est bien supérieur (93 0/0 du poids indiqué par la théorie). On purifie le produit par cristallisation dans l'alcool à 80° ou la benzine ; il fond à 145°,5-146°,5 et renferme selon le cas 1 molécule d'alcool ou 1 demi-molécule de benzine de cristallisation. Il donne, avec l'eau de brome, la même réaction que son homologue et fournit un dérivé *diacétylé* $C^6H^5CH(C^{10}H^{13}C^2H^3O^2)^2$ fusible à 125-126°.
O. S. P.

Sur la dioxyquinone et quelques-uns de ses dérivés; R. NIETZKI et F. SCHMIDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1653). — La dioxyquinone, que les auteurs ont déjà préparée (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 2375) par l'action de la potasse sur la diimidorésorcine de Typke, n'est pas altérée par l'eau, l'alcool ou l'acide acétique bouillants lorsqu'elle est pure. Additionnée de brome, en solution alcaline, elle donne de l'acide bromanilique.

Elle se combine à chaud avec l'aniline en donnant un composé $C^6H^2O^2(AzHC^6H^5)^2$.

La dioxyquinone, traitée par l'hydroxylamine, fournit une dioxime, que l'acide chlorhydrique et l'étain transforment en *diamidohydroquinone*

OH
AzH²
AzH²
OH

facile à purifier à l'état de sulfate peu soluble. Ce composé, par oxydation, perd 2 atomes d'hydrogène en donnant un dérivé que l'on peut considérer soit comme une *diamidoquinone*, soit comme une *diimidohydroquinone*, et dont le dérivé tétracétylé, cristallisé en aiguilles fusibles à 225°, donne par oxydation à l'air en solution alcaline une *acétylamido-oxyquinone* $C^6H^2(AzHC^2H^3O)O^2OH$ fusible à 170° et sublimable sans décomposition.

La diamidohydroquinone, aussi bien que le dérivé diimidé, traitée en solution acétique par l'acide nitrique, donne un dérivé nitré de

la diimidohydroquinone, dont la constitution est sans doute

$$\begin{array}{c} OH \\ \text{AzH}\diagup\!\!\bigcirc\!\!\diagdown\text{AzH} \\ \text{(ring with AzH, AzO}^2) \\ OH \end{array}$$

Ce dérivé cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes et présente une grande stabilité vis-à-vis de l'acide nitrique et de l'acide nitreux. Il est difficilement réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique; par l'addition d'alcool et d'acide sulfurique, on obtient le *sulfate de triamido-hydroquinone* $[C^6H(AzH^2)^3(OH)^2]^2(SO^4H^2)^3$.

La nitrodiimidohydroquinone, chauffée avec de la potasse étendue, perd de l'ammoniaque et se transforme en *nitrodioxyquinone*. Celle-ci, réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, fournit une amidotétraoxybenzine dont le chlorhydrate est peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Elle donne un dérivé pentacétylé $C^6H(AzHC^2H^3O)(OC^2H^3O)^4$ qui cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 242° en se décomposant. Toutes les recherches entreprises pour la transformer en pentaoxybenzine ont échoué.

O. S. P.

Sur l'hexaméthylphloroglucine; O. MARGULIES (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 459). — L'auteur a décrit dans une note précédente l'action d'un mélange de potasse et d'iodure de méthyle sur la phloroglucine. Parmi les produits de cette réaction, il en est un qu'il avait envisagé comme une pentaméthylphloroglucine. Il a reconnu depuis que ce composé est en réalité une hexaméthylphloroglucine.

Chauffée à 200° avec de l'acide iodhydrique saturé, cette hexaméthylphloroglucine se décompose en donnant un heptane bouillant à 83-86° (diisopropylméthane?), de l'acide isobutyrique et de l'acide carbonique. Ces deux derniers produits de dédoublement seraient dus, suivant l'auteur, à la décomposition d'un terme intermédiaire, l'acide diméthylmalonique. La réaction de l'acide iodhydrique sur l'hexaméthylphloroglucine s'interpréterait alors par l'équation :

$$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C\diagup\quad\diagdown C\!<\!\frac{CH^3}{CH^3} \\ | \qquad\qquad | \\ \text{OC}\diagdown\quad\diagup\text{CO} \\ C \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array} + 2H^2 + H^2O = \begin{array}{c} CH^2 \\ \frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C\diagup\quad\diagdown C\!<\!\frac{CH^3}{CH^3} \\ H \qquad\qquad H \\ \text{HO.CO}\diagdown\quad\diagup\text{CO.OH} \\ C \\ CH^3 \quad CH^3 \end{array}$$

AD. F.

Sur l'allo-isomérie dans la série cinnamique (III); **A. MICHAEL** et **H. PENDLETON** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 63-69]. — Les auteurs démontrent l'existence de quatre acides chlorocinnamiques isomériques. En traitant à froid par l'acide chlorhydrique l'acide phénylpropiolique en solution acétique, ils ont obtenu deux acides, que l'on peut séparer par cristallisation fractionnée de leurs sels de potassium dans l'alcool; ces deux acides fondent à 141-142° et à 132°,5: on doit les envisager comme les deux acides β-*chlorocinnamiques* allo-isomériques. Celui de ces deux acides qui fond à 141-142° est identique avec celui qu'avait obtenu Perkin jun. au moyen du chlorure de phosphore et de l'éther benzoylacétique.

L'action de la potasse alcoolique sur l'acide α-β-phényldichloropropionique leur a fourni les deux acides α-*chlorocinnamiques* allo-isomériques; ceux-ci fondent, l'un à 137° et l'autre à 111°. (Tutz avait obtenu en 1882, dans cette réaction, deux acides fusibles, l'un à 114° et l'autre 142°.) L'acide fusible à 137° est vraisemblablement identique avec l'acide obtenu par Plöchl (1882) au moyen du chloracétate de sodium et de l'aldéhyde benzoïque, identique également avec l'acide décrit par Tutz comme fusible à 142°.

L'acide α-chlorocinnamique fusible à 142° cristallise dans l'eau en très fines aiguilles; il se dissout à 17° dans 5,120 parties d'eau; son sel de potassium cristallise en fines aiguilles prismatiques; son sel de baryum, en aiguilles brillantes.

L'acide β-chlorocinnamique fusible à 137° cristallise dans l'eau en aiguilles longues et fines, solubles à 17° dans 4,096 parties d'eau; son sel de potassium cristallise en lamelles sans éclat; son sel de baryum renferme 1 molécule d'eau.

L'acide α-chlorocinnamique, fusible à 132°,5 ,se présente en fines lamelles brillantes, solubles à 17° dans 2,770 parties d'eau; son sel de potassium cristallise en fines aiguilles; son sel de baryum est nne masse cristalline rayonnée, contenant 1,5 molécule d'eau.

L'acide β-chlorocinnamique, fusible à 111°, cristallise dans l'eau en longues lamelles brillantes, solubles à 17° dans 317 parties d'eau. AD. F.

Sur le tannin benzoylique; C. BÖTTINGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2706). — L'auteur a employé la méthode de Baumann (*Bull.*, t. **47**, p. 427) pour introduire le groupe benzoylique dans le tannin.

On ajoute à une solution de 3 grammes de tannin dans 5 centimètres cubes de lessive de soude concentrée et à froid du chlo-

rure de benzoyle et on agite. La solution devient foncée, puis rouge, s'échauffe et se décolore pour laisser déposer ensuite un produit, qui se concrète en petites sphères blanches. Cette substance ne constitue pas le tannin benzoylique : c'est plutôt un mélange ou un produit d'addition de tannin benzoylique et d'anhydride benzoïque, qu'on décompose en le traitant par l'eau bouillante, l'alcool froid ou l'éther. Le résidu de la solution éthérée se concrète en une poudre cristalline, presque insoluble dans l'alcool bouillant. L'ammoniaque ne l'attaque pas et la lessive de soude ne la dissout que très lentement, ce qui prouve qu'elle ne renferme pas de groupe carboxyle libre.

Le tannin benzoylique se dissout à la température du bain-marie dans l'acide sulfurique concentré; il se dégage des traces d'acide sulfureux. La solution étendue d'eau et extraite à l'éther fournit un mélange d'acides gallique et benzoïque.

Le benzoyl-tannin se dissout à chaud dans la phénylhydrazine en se décomposant complètement ; le produit de la réaction renferme du chlorhydrate de phénylhydrazine, mais pas de chlorhydrate d'ammoniaque, et une substance cristallisée en longues aiguilles, solubles dans une lessive de soude étendue, ainsi qu'un second composé qui se colore en jaune.

Le dérivé benzoylique du tannin de l'écorce de chêne se dissout également dans la phénylhydrazine, et il se forme les mêmes produits; on retrouve, en outre, un composé brun jaune, insoluble dans l'éther, soluble dans la soude étendue, dont le poids est égal à 40 0/0 environ du dérivé benzoylique employé. Il n'y a pas eu d'échange net du benzoyle contre le reste de la phénylhydrazine.

Comme les dérivés bromés du tannin de l'écorce de chêne réagissent avec le chlorhydrate d'hydroxylamine et que les substances tannantes proprement dites sont attaquées par le chlorhydrate de phénylhydrazine et l'acétate de sodium, l'auteur suppose, d'après nos connaissances actuelles, que le tannin de l'écorce de chêne doit renfermer un groupe cétonique ou une phloroglucine de forme cétonique; il serait constitué par un mélange de deux composés, dont l'un se comporterait comme le tannin, ou, ce qui lui paraît plus probable, le résidu renfermant le groupe cétonique, contenu dans le tannin de l'écorce de chêne, serait éliminable et réagirait alors avec la phénylhydrazine.

L'auteur a montré que le tannin en question, qui n'est pas précipité de sa solution aqueuse par le brome, donne un dérivé bromé presque insoluble dans l'eau, aussitôt qu'on a introduit dans sa molécule un groupe acétyle. F. R.

Sur l'oxydation des orthodiamines; F. KEHRMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1983). — D'après Fischer et Hepp [*Bull.* (3), t. **1**, p. 813], l'orthophénylènediamine donne par oxydation une diamidophénazine dont la formule serait

AzH^2 Az

Az AzH^2

L'auteur émet des doutes sur son exactitude. Il a pu, grâce à la synthèse de l'acide *diamido-p.-toluylique*

COOH

AzH^2

AzH^2

CH^3

faite par un de ses élèves, Joachim, établir que la formule

Az

AzH^2

AzH^2

Az

serait en tout cas plus plausible.

Cet acide présente, en effet, à l'oxydation une grande analogie avec l'o.-phénylènediamine; il fournit un acide *diamidotolazinedicarbonique*, et l'analogie ne serait pas possible en admettant la formule de Fischer et Hepp.

L'acide en question, qui doit avoir l'une ou l'autre des formules de constitution :

COOH Az COOH — COOH Az CH^3

AzH^2 — AzH^2

ou

AzH^2 — AzH^2

CH^3 Az CH^3 — CH^3 Az COOH

se présente sous la forme d'un précipité floconneux rouge sang, fusible vers 120°.

Sans vouloir affirmer l'exactitude de la formule qu'il propose pour la diamidophénazine, l'auteur estime que cette réaction lui donne beaucoup de vraisemblance. F. R.

Sur quelques combinaisons diazoamidées nitrées; St. NIEMENTOWSKI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2562).—L'auteur

a observé dans la diazotation de la méta- ou de la paranitraniline la formation, comme produit secondaire, d'une combinaison nitrodiazoamidée $AzO^2.C^6H^4Az^2.AzH.C^6H^4AzO^2$. Avec la m.-nitraniline il se forme de la *métadiazo-amidonitrobenzine*, fusible à 191°. Ce composé a déjà été décrit par Griess, qui lui donne comme point de fusion 195° et qui l'avait préparé en faisant passer de l'acide nitreux dans une solution alcoolique de m.-nitraniline, et par Hallmann, qui lui donne le point de fusion 175-176° et qui l'a obtenu par l'action du nitrite de potassium et de l'acide nitrique sur une solution alcoolique de m.-nitraniline. Mais comme l'auteur s'en est assuré, malgré les différences des points de fusion, ces composés, préparés par trois méthodes différentes, sont identiques. Chauffée en tube scellé à 185° pendant dix heures avec de l'*acide* chlorhydrique concentré, la combinaison en question fournit de la m.-chloronitrobenzine $C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}AzO^2 & (3)\\ Cl & (1)\end{smallmatrix}$, et avec l'alcool amylique, à la même température, un mélange de nitrobenzine et de *métanitraniline*, en vertu de l'équation :

$$C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}(3)AzO^2 & & AzO^2(3)\\ (1)AzH-Az{=}Az & & (1)\end{smallmatrix}{>}C^6H^4 + C^5H^{12}O = Az^2 + C^5H^{10}O + C^6H^4{<}\begin{smallmatrix}AzO^2(3)\\ AzH^2(1)\end{smallmatrix} + C^6H^5AzO^2.$$

Ces produits de décomposition, ainsi que d'autres réactions décrites par l'auteur, indiquent bien que l'on a affaire à de la diazoamidonitrobenzine.

L'auteur a suivi la méthode de Hallmann pour préparer encore le *diazo-amidonitrotoluène* au moyen de la m.-nitro-p.-toluidine.

Il met en suspension 30^{gr},4 de m.-nitro-p.-toluidine, fusible à 114° dans 250 grammes d'alcool, avec 7^{gr},5 d'acide nitrique (D = 1.52) et 8^{gr},5 d'une solution saturée de nitrite de potassium. Il se sépare un précipité floconneux, brun rouge, qui cristallise après purification en aiguilles fusibles à 163° et qui correspond, d'après ses propriétés et ses produits de décomposition, à la formule

$$(1)CH^3.C^6H^3{<}\begin{smallmatrix}AzO^2(3) & & AzO^2(3)\\ AzH\ (4)-Az{=}Az & & (4)\end{smallmatrix}{>}C^6H^3.CH^3(1).$$

Il se forme en même temps dans la réaction du m.-nitro-o.-toluène et un produit secondaire fusible à 275°.

Le diazo-amidonitrotoluène, préparé de la même manière en partant de la p.-nitro-o.-toluidine, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune clair, fusibles à 212° en se décomposant. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'acétone et le chloroforme, et réagit avec les amines et les phénols pour fournir des matières colorantes rouges et violettes. F. R.

Sur les acides sulfonés de la benzidine et de la benzidine-sulfone ; P. GRIESS et C. DUISBERG (*D. chem. G.*, t. **22**, p. 2459). — Les recherches dont il est question dans ce mémoire ont été commencées en 1881, déjà, par le regretté P. Griess.

Acide benzidinemonosulfoné. — Cet acide, pour la préparation duquel plusieurs brevets ont été pris par F. Bayer et C°, s'obtient le mieux de la manière suivante :

On broye avec de l'eau, de manière à en faire une bouillie liquide, une partie de sulfate de benzidine, puis on y ajoute une quantité équivalente à une et demi molécule d'acide sulfurique monohydraté, étendu avec de l'eau; on mélange intimement et on évapore à siccité. On réduit en poudre le sulfate acide ainsi obtenu, on l'étend en couches minces sur des plateaux émaillés et on chauffe au bain d'air à 170° environ. Au bout de vingt-quatre heures le produit de la réaction est extrait par un alcali et précipité par un acide.

L'acide benzidine-monosulfoné est très difficilement soluble, même dans l'eau bouillante; il est presque insoluble dans l'alcool et l'éther; chauffé dans un tube à réaction il se décompose en dégageant un peu de benzidine. Il cristallise sans eau de cristallisation.

Son *chlorhydrate* $\begin{array}{l} C^6H^3AzH^2.HSO^3 \\ | \\ C^6H^4AzH^2.HCl \end{array}$ s'obtient en dissolvant l'acide libre dans de l'acide chlorhydrique bouillant renfermant une partie d'acide chlorhydrique concentré pour trois parties d'eau.

Sel de baryum $\left(\begin{array}{l} C^6H^3AzH^2SO^3 \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{array}\right)^2Ba + 5$ aq. — Ce sel, assez facilement soluble dans l'eau bouillante, cristallise de ses solutions étendues en petites aiguilles, et de ses solutions concentrées en paillettes.

Le dérivé tétrazoïque de l'acide benzidine-monosulfoné s'unit avec les phénols (naphtols) et leurs acides sulfonés et carboxylés en solution alcaline et avec les amines (naphtylamines) ou leurs acides sulfonés, en présence d'acétate de sodium, pour fournir des matières colorantes jaunes, rouges et bleu rouge qui se fixent sur coton non mordancé en bain alcalin. Ces matières colorantes tiennent le milieu comme nuances entres celles qui dérivent du tétrazodiphényle et du tétrazodiphényledisulfoné.

Acide benzidine-méta-disulfoné. — Le meilleur procédé consiste à chauffer une partie de sulfate de benzidine, comme pour

l'acide monosulfoné, avec deux parties d'acide sulfurique à 210° pendant trente-six à quarante-huit heures.

Les propriétés de cet acide ont déjà été décrites ; il faut ajouter que les matières colorantes tétrazoïques qui en dérivent présentent moins d'affinité pour les fibres végétales que celles qui sont préparées au moyen de l'acide monosulfoné. Il a très probablement, d'après ses propriétés et le fait qu'il peut être préparé par réduction et soudure de l'acide métanitrobenzine sulfoné, la constitution :

HSO³ HSO³

AzH² — ⬡ — ⬡ — AzH²

Acide benzidine-trisulfoné $\begin{matrix} C^6H^2.AzH^2(SO^3H)^2 \\ | \\ C^6H^3.AzH^2(SO^3H) \end{matrix} + 2H^2O$. — Il se forme lorsqu'on chauffe longtemps à 180-190° le sulfate de benzidine avec beaucoup d'acide sulfurique monohydraté, ou que dans une solution chaude de sulfate de benzidine à 160-170° dans une petite quantité d'acide sulfurique monohydraté on introduit de l'acide sulfurique fumant et qu'on chauffe jusqu'à ce qu'un essai repris avec de l'eau ne fournisse plus qu'un faible précipité d'acide disulfoné. On obtient par ces deux procédés un mélange d'acides tri- et tétrasulfonés, qu'on sépare au moyen de leurs sels de baryum, le premier étant facilement soluble dans l'eau et le second difficilement soluble.

L'acide trisulfoné cristallise en petites aiguilles, peu solubles dans l'alcool concentré.

Son *sel de baryum* $\begin{bmatrix} C^6H^2AzH^2(SO^3)^2 \\ | \\ C^6H^3.AzH^2SO^3 \end{bmatrix}^2 3Ba + 12H^2O$, cristallise en prismes; facilement soluble dans l'eau chaude, il est précipité de ses solutions concentrées par l'alcool.

Acide tétrasulfoné $\begin{matrix} C^6H^2AzH^2(HSO^3)^2 \\ | \\ C^6H^2AzH^2(HSO^3)^2 \end{matrix} + 6H^2O$. — Il cristallise en aiguilles brillantes, assez facilement solubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'alcool.

Son *sel de baryum* cristallise avec 8 aq. en aiguilles blanches ou en petits prismes, difficilement solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Benzidine-sulfone $\begin{matrix} C^6H^3.AzH^2 \\ | \\ C^6H^3AzH^2 \end{matrix} > SO^2$. — On la prépare en dissolvant une partie de sulfate de benzidine dans un excès d'acide

sulfurique fumant à 20 0/0 d'anhydride et chauffant au bain-marie jusqu'à ce que toute la benzidine ait été transformée. On coule le produit de la réaction sur de la glace et on sépare au bout de douze heures, par filtration, le sulfate de benzidine-sulfone de l'excès d'acide sulfurique. Pour obtenir la sulfone pure on fait bouillir le sulfate avec de la soude caustique, on extrait avec de l'alcool bouillant le précipité jaune d'œuf qui s'est séparé, puis on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre et on précipite la base par la lessive de soude.

La benzidine-sulfone se présente sous la forme d'un précipité jaune pur constitué d'aiguilles très petites, anhydres, presque complètement insolubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine. Elle fond au-dessus de 350° en une huile jaune brun.

Elle est douée de propriétés basiques faibles ; ses sels sont déjà décomposés par une grande quantité d'eau. Les alcalis concentrés ainsi que l'acide chlorhydrique concentré sont sans action sur elle-même à une température élevée.

Son *chlorhydrate* cristallise en feuillets durs, presque blancs ; son *sulfate* en aiguilles ou en feuillets grisâtres renfermant 1,5 aq.

La benzidine-sulfone fondue avec de la soude à 180° se décompose d'après l'équation :

$$C^{12}H^{10}Az^2SO^2 + 2NaOH = C^{12}H^{11}Az^2(OH) + Na^2SO^3,$$

et il se forme la *monoxybenzidine*, bien difficilement soluble dans l'eau.

Lorsqu'on élimine de la benzidine-sulfone les deux groupes « amido » on obtient la *diphényle-sulfone* identique à celle qui a été décrite par Stenhouse et Graebe et qui avait été obtenue par oxydation de la sulfone du diphényle. Les matières colorantes azoïques dérivées de la benzidine-sulfone se distinguent de celles qu'on prépare avec la benzidine et ses acides sulfonés par une nuance très bleue.

C'est ainsi que la tétrazodiphényl-sulfone donne avec l'acide naphtimique un violet et avec l'acide naphtol-sulfoné 1,4 un bleu, tandis que le tétrazodiphényle donne, comme on le sait, dans les mêmes conditions le « rouge Congo » et l' « azo-orselline ».

Acide benzidinesulfonemonosulfoné :

$$\begin{array}{l} C^6H^3AzH^2 \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad SO^2 + 2H^2O. \\ C^6H^2.AzH^2.(HSO^3) \diagup \end{array}$$

Il se forme par l'action de l'acide sulfurique fumant sur la ben-

zidine-sulfone à 100°; suivant la durée de l'opération, la température et la concentration de l'acide, on obtient divers acides sulfonés et en particulier les acides mono- di- tri- et tétrasulfonés.

Les deux premiers étant moins solubles que les deux autres, on les sépare d'abord en coulant le produit de la sulfonation sur de la glace et filtrant. Le résidu est dissous dans la lessive de soude, filtré, puis additionné d'acide acétique qui précipite seulement l'acide monosulfoné; on précipite ensuite par un grand excès d'acides chlorhydrique ou sulfurique l'acide disulfoné resté dans les eaux de filtration.

L'acide monosulfoné est très difficilement soluble dans l'eau chaude, il se dépose par le refroidissement en petites aiguilles jaune pâle. Il est séparé des solutions étendues de ses sels par addition d'acide acétique sous forme de précipité gélatineux, jaune verdâtre.

Son *sel de calcium* cristallise avec 8 1/2 aq. en petites aiguilles, facilement solubles dans l'eau bouillante, difficilement solubles dans l'eau froide, assez facilement solubles dans l'alcool bouillant.

Son *sel de baryum* cristallise sous la même forme avec 3 1/2 aq., il est plus jaune et plus difficilement soluble dans l'eau.

Le dérivé tétrazoïque de l'acide monosulfoné fournit avec les amines les phénols et leurs acides sulfonés et carboxylés des matières colorantes qui non seulement sont plus rouges que celles qui dérivent de l'acide benzidine-sulfone-disulfoné, mais encore sont plus difficilement solubles.

Acide benzidine-sulfone-disulfoné :

$$\left.\begin{array}{l} C^6H^2.AzH^2.HSO^3 \\ | \\ C^6H^2.AzH^2.HSO^3 \end{array}\right\rangle SO^2 + 1,5\,aq.$$

La préparation de cet acide à l'état pur est très difficile parce qu'il entraîne avec lui des quantités toujours grandes des acides tri- et tétrasulfonés. Il est assez facilement soluble dans l'eau bouillante dépourvue d'acide. La solution saturée à chaud dépose par le refroidissement un précipité gélatineux jaune, constitué par de petites aiguilles. Il est difficilement soluble dans l'alcool, presque insoluble dans l'acide chlorhydrique froid et l'acide sulfurique étendu. Son sel de *calcium*, facilement soluble dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide, cristallise en aiguilles jaunes ou en feuillets renfermant 7 aq. Son sel de *baryum*, en aiguilles ou petits prismes, très difficilement solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool et renfermant 4 1/2 aq.

Le dérivé tétrazoïque de cet acide fournit avec les naphtols et

leurs acides sulfonés des matières colorantes rouge bleuâtre jusqu'au violet. Uni avec les naphtylamines et leurs acides sulfonés, il donne des couleurs rouge jusqu'au bleu violet, et avec les naphtylamines alkylées ou phénylées, de magnifiques dérivés azoïques bleu indigo qui ont la propriété de teindre non seulement le coton sans mordant, mais aussi de se fixer sur la laine par longue ébullition et en présence de sel de Glauber pour fournir des nuances bleues résistant au foulon (sulfone-azurine).

Acides tolidinesulfonés et tolidinesulfonesulfonés.— L'o.-tolidine se comporte envers l'acide sulfurique ordinaire, l'acide sulfurique monohydraté et l'acide sulfurique fumant de la même manière que la benzidine.

L'*acide tolidinemonosulfoné* est assez peu soluble dans l'eau froide ou chaude, et ne forme que des sels cristallisant difficilement.

Le dérivé tétrazoïque est facilement soluble dans l'eau.

L'*acide disulfoné*, contrairement aux propriétés de l'acide précédent et de l'acide benzidinedisulfoné, est facilement soluble dans l'eau chaude; il s'en sépare par le refroidissement en aiguilles blanches.

Le sels de cet acide ne sont pas difficilement solubles dans l'eau chaude ou froide, et cristallisent pour la plupart : le *sel de sodium* avec 4 aq., le *sel de calcium* avec 5 aq. et le *sel de baryum* avec 3 aq.

Le sulfate d'o.-tolidine se transforme, par l'action de l'acide sulfurique fumant, en *tolidinesulfone*, base amorphe, jaune verdâtre; les propriétés de ces sels se rapprochent beaucoup de celles des dérivés de la benzidinesulfone.

Elle fournit, par contre, beaucoup plus difficilement des acides mono- et disulfonés sur lesquels les documents analytiques ne sont pas encore terminés. F. R.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Nouveau procédé d'épuration des alcools; C. MÜLLER [Eng. Pat., n° 13,892, 26 septembre 1888 (*J. of. Chem. Ind.*, t. **8**, p. 812)]. — Le procédé d'épuration des alcools, proposé par l'auteur, repose sur ce fait que l'aldéhyde, l'alcool amylique et autres impuretés de l'alcool brut sont moins solubles que

l'alcool pur dans les solutions aqueuses de certains sels, dans des conditions convenables de température et de concentration.

Les principaux sels que l'on peut employer à cet usage sont : les hydrates et les carbonates de potassium et de sodium, le phosphate de sodium, les sulfates de sodium, d'ammonium, de magnésium et de zinc, les aluns de potasse et d'ammoniaque.

L'appareil décrit par l'auteur se compose de trois cuves disposées en batterie. La première est en partie remplie avec de l'alcool brut à épurer et l'on y fait tomber en pluie, au moyen d'une tôle perforée placée au sommet de la cuve, une solution de l'un des sels d'une densité de 1,19 à 1,24. La solution saline traverse ainsi l'alcool, se rassemble au fond du bac et contient alors environ 15 0/0 d'alcool, avec de petites quantités d'aldéhyde, d'alcool amylique, etc., mais la proportion de ces derniers produits est bien moindre que dans l'alcool brut.

Grâce à la disposition de l'appareil on peut continuer l'opération méthodiquement. La solution saline rassemblée à la partie inférieure de la première cuve est amenée par un tuyau à la partie supérieure de la seconde contenant de l'alcool partiellement épuré. La solution saline se charge dans ces conditions d'alcool plus pur, et on peut répéter l'opération dans la troisième cuve, si c'est nécessaire. On distille alors le liquide dans une colonne ordinaire, et la solution saline, débarrassée d'alcool, qui reste dans l'appareil rentre dans le travail.

Quand l'alcool brut de la première cuve est suffisamment enrichi en aldéhyde, alcool amylique, etc., on vide le récipient, on y introduit de l'alcool rectifié, et il devient le troisième de la batterie.

A. et P. B.

Procédé d'épuration des alcools bruts ; I. TRAUBE [Eng. Pat., n° 17,972, 8 décembre 1888 (*Dingler's, Journ.*, t. **272**, p. 34, et t. **272**, p. 322)]. — Ce procédé d'épuration des alcools est basé sur le même principe que le procédé breveté précédemment par C. Müller et ne présente que des modifications de détails dans l'installation des appareils. D'après l'auteur le carbonate de potasse est le sel qui donne les meilleurs résultats. A. et P. B.

Épuration des alcools au moyen des sulfites alcalins [Brevet de la Société française des alcools purs, Eng. Pat., n° 6,869, 8 mai 1888 ; *D. R. P.*, n° 46627, 13 mai 1888 (*Dingler's, Journ.*, t. **272**, p. 323)].— Ce procédé a pour but d'éliminer les aldéhydes et les acétones contenues dans les alcools bruts par l'em-

ploi d'un bisulfite alcalin ou d'un mélange de bisulfite et de sulfite neutre, qui donne avec ces composés des combinaisons cristallisables très peu solubles dans l'alcool, dans l'eau et dans les solutions concentrées de bisulfites alcalins.

L'alcool brut est d'abord rectifié ; on sépare ainsi une première portion qui renferme les aldéhydes, les acétones et de l'alcool, et il reste dans l'appareil de l'alcool, débarrassé de ces impuretés, mais souillé de produits peu volatils.

Les premières portions de la distillation sont additionnées d'une solution concentrée de bisulfite de soude (30° B.), qui précipite les aldéhydes et les acétones. Si ces produits renferment de l'aldéhyde butylique, on y ajoute un mélange de sulfite neutre et de bisulfite alcalin.

L'alcool ainsi traité est distillé, pour séparer l'alcool pur des combinaisons des aldéhydes et des acétones avec les sulfites, qui restent comme résidu. L'alcool recueilli, chargé d'acide sulfureux, est redistillé sur de la potasse, de la soude ou de la chaux, qui retient le gaz sulfureux. On obtient ainsi de l'alcool pur.

L'alcool souillé de produits de queue est épuré par rectification ou par d'autres procédés connus.

Les combinaisons des aldéhydes et des acétones avec le bisulfite, obtenues dans ce traitement, peuvent servir de matière première pour la préparation de ces corps. A. et P. B.

Essai des alcools du commerce; H. BORNTRÄGER (*Zeits. anal. Chem.*, t. **28**, p. 60, 62). — Les principales impuretés des alcools industriels sont : les aldéhydes, l'acétal et l'alcool amylique. A l'état de pureté ou en dissolution dans l'alcool en quantité notable, ces composés donnent les réactions énumérées dans le tableau ci-après :

L'auteur fait ces réactions sur l'alcool à essayer de la façon suivante :

On étend d'eau une certaine quantité de l'alcool et on observe s'il se rassemble à la surface des gouttelettes huileuses. Dans ce cas on essaye la réaction de l'acétal, acide sulfurique concentré et potasse, qui donne une forte odeur d'acroléine, et celle de l'alcool amylique par l'acide chlorhydrique et l'aniline. On recherche ensuite l'aldéhyde par l'iodure de potassium et la solution de fuchsine décolorée par le bisulfite de soude.

S'il ne se sépare pas de gouttes huileuses, on essaye les réactions de l'aldéhyde indiquées plus haut.

Enfin, on étend de deux parties d'eau un certain volume d'alcool

	ALDÉHYDE.	ACÉTAL.	ALCOOL AMYLIQUE.
Point d'ébullition	21°.	104°.	130°.
Densité	0,807	0,821	0,825
En présence de l'eau	Très soluble.	Insoluble.	Insoluble.
En présence du chloroforme	Soluble et se rassemble au fond avec le chloroforme.	Même réaction que l'aldéhyde.	Même réaction que l'aldéhyde.
Action du nitrate d'argent ammoniacal à chaud	Dépôt d'argent métallique sous forme de miroir.	Pas de miroir, traces de réduction.	Rien.
Solution aqueuse de fuchsine décolorée par le bisulfite de soude.	Coloration violette intense, vire au bleu par HCl (sensible à 1/500,000).	Pas de coloration.	Pas de coloration.
Acide sulfurique concentré volume à volume	Coloration brun foncé.	Coloration brun foncé.	Coloration brun foncé.
Lessive de potasse (1,3) volume à volume	Coloration jaune.	Coloration jaune.	Coloration jaune.
Acide sulfurique concentré, puis potasse en quantités égales.	Dépôt abondant de charbon et faible odeur d'acroléine.	Forte odeur d'acroléine.	Pas de coloration, odeur agréable.
Trois gouttes d'HCl concentré et 10 gouttes d'aniline incolore.	Coloration rouge orangé en présence de beaucoup d'aldéhyde.	Pas de coloration.	Coloration rouge violacé (en présence de 0,05 0/0).
On étend de 2 volumes d'eau, on agite avec du chloroforme, on sépare la couche de chloroforme et on traite l'extrait par 3 gouttes d'HCl concentré et 10 gouttes d'aniline incolore.	Le chloroforme se colore en rouge orangé (pas de réaction avec des traces).	Pas de coloration.	Le chloroforme se colore en rouge (forte quantité), en rose (traces).
Solution concentrée d'iodure de potassium	Coloration brun foncé.	Pas de coloration.	Pas de coloration.

et on agite avec du chloroforme; on laisse déposer, on décante la couche de chloroforme, qu'on évapore à une douce température, et sur le résidu on essaye les réactions de l'acétal et de l'alcool amylique.

Les réactions colorées se font le mieux dans une petite capsule de porcelaine.

D'après l'auteur, l'essai des alcools par l'acide sulfurique concentré et la potasse est suffisant dans bien des cas, car si on n'obtient ainsi aucune coloration, c'est que l'alcool ne contient que des traces d'impuretés. A. et P. B.

Perfectionnement dans la fabrication de l'acide acétique; M. CANNON [Londres, Eng. Pat. nº 14,333, 5 octobre 1888 (*J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 779)]. — Ce brevet a pour objet la préparation de l'acide acétique pur, en partant de l'acide pyroligneux brut chargé de matières goudronneuses, ou de son sel de calcium. L'auteur arrive à ce résultat en oxydant les matières goudronneuses par un mélange d'acide sulfurique ou chlorhydrique et d'un oxyde supérieur du manganèse.

Le pyrolignite de chaux brut est d'abord distillé avec de l'acide sulfurique. L'acide impur ainsi obtenu est additionné de bioxyde de manganèse, de manganate ou de permanganate alcalin, dans la proportion de 3 0/0, qu'on laisse agir ainsi à froid, pendant un temps qui varie de douze à quarante-huit heures. On ajoute alors au liquide une quantité suffisante d'acide sulfurique pour décomposer ces oxydes et l'on élève progressivement la température jusqu'à 140° F., température que l'on maintient jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé. La réaction terminée, on distille le produit et on condense les vapeurs dans un serpentin en étain. L'acide acétique ainsi obtenu, sauf les premières portions de la distillation (1/10 environ) et les dernières portions (1/20 environ), est tout à fait incolore, dépourvu d'odeur empyreumatique, et peut être employé comme acide acétique pur, par exemple, pour la préparation de la céruse, de l'acétate de plomb, de l'acétate de soude, des acétates de cuivre et même du vinaigre.

Si l'on veut avoir de l'acide acétique d'une grande pureté on recommence le traitement sur l'acide obtenu précédemment en n'employant plus que 1 0/0 de bioxyde de manganèse.

L'oxyde de manganèse peut être régénéré des résidus que fournit la distillation par les méthodes connues. A. et P. B.

Analyse d'huiles d'olives de différentes provenances; L. ARCHBUTT (*J. of Chem. Ind.*; t. **8**, p. 685). — L'auteur a étudié un grand nombre d'échantillons d'huiles d'oli-

ves de différentes provenances employées comme huiles de graissage, et a pu ainsi établir leur valeur relative. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

ORIGINE DE L'HUILE.	NOMBRE d'échantillons.	NOMBRE d'échantillons analysés.	NOMBRE d'échantillons trouvés purs.	PROPORTION d'échantillons trouvés purs 0/0.	ACIDES GRAS LIBRES (en acide oléique).		
					Maximum	Minimum	Moyenne
Séville	32	32	31	96.8	10.0	1.5	4.4
Malaga	35	35	27	77.1	25.1	2.0	6.7
Inconnue	3	3	2	66.6	5.6	2.1	3.3
Huiles d'Espagne	70	70	60	85.7	25.1	1.5	5.5
Gallipoli	19	18	17	94.4	16.9	0.9	7.3
Gioja	12	8	8	100.0	25.2	4.1	10.9
Monopoli	3	3	3	100.0	8.6	4.1	6.3
Naples	2	1	1	100.0	9.4	9.2	9.9
Huiles d'Italie	36	30	29	96.7	25.2	0.9	8.5
Sicile (Messine)	28	22	9	40.9	16.6	0.5	9.1
Grèce (Zante)	2	2	2	100.0	8.7	4.8	6.7
Candie	12	10	6	60.0	16.8	5.5	9.5
Levant	3	3	»	»	13.5	8.5	10.4

Les huiles de Séville, vu leur faible acidité et la forte proportion d'échantillons trouvés purs, sont préférables à celles de Gallipoli. L'acidité de certains échantillons d'huile de Malaga est très élevée, mais en moyennne ces huiles sont moins acides que les huiles d'Italie, à l'exception de celles de Monopoli. Beaucoup d'huiles de Malaga ont été trouvées falsifiées.

En résumé, les huiles d'Espagne sont plus souvent falsifiées que celles d'Italie, mais elles sont moins acides et sont donc préférables lorsqu'elles doivent être employées comme huiles de graissage et d'éclairage.

Parmi les huiles italiennes, celles de Gioja sont particulièrement acides. Quant aux huiles de Sicile, elles sont tout à fait inférieures; elles sont souvent falsifiées et très rances.

Tous les résultats obtenus par l'auteur ne figurent pas dans le tableau précédent, ainsi une huile de Mitylène contenait 30 0/0 d'acides libres.

Il fit sur chaque huile les déterminations et réactions suivantes:

la densité, l'acidité, l'élévation de température qu'on observe en traitant l'huile par l'acide sulfurique à 97 0/0, la quantité de potasse nécessaire pour la saponification, le point de fusion des acides gras, l'essai par le nitrate acide de mercure, la recherche de l'huile d'arachides par le procédé Renard et celle de l'huile de coton par le procédé de Milliau. A. et P. B.

Procédé de fabrication du chloroforme au moyen de l'acétone; S. P. SADTLER (*The Pharmaceutical Era*, 1889, p. 376; *J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 1008). — Dans le procédé classique de préparation du chloroforme par l'action du chlorure de chaux sur l'alcool, on peut remplacer l'alcool par l'acétone, comme l'a montré Liebig en 1832. Cette réaction ne put cependant être appliquée à la production industrielle du chloroforme. La matière première était en effet difficile à préparer, son prix était trop élevé, et de plus on ne transformait que le 1/3 environ de l'acétone en chloroforme. Actuellement on prépare l'acétone sur une grande échelle, sans difficulté et dans un grand état de pureté; dans ces conditions elle peut fournir un rendement de 206 0/0 en chloroforme; aussi a-t-on cherché à rendre ce procédé industriel.

Pour préparer l'acétone on emploie l'acétate de chaux brut qui est desséché puis fritté avec précaution pour détruire les matières goudronneuses qui le souillent; ainsi épuré il est soumis à la distillation sèche. Le séchage et le grillage de l'acétate de chaux se font dans un appareil breveté par G. Rumpf, qui se compose de trois cornues cylindriques disposées horizontalement l'une au-dessus de l'autre dans un même four chauffé par un seul foyer. La matière est chargée à l'extrémité du cylindre supérieur, le plus éloigné du foyer, est poussée progressivement par un agitateur en hélice vers l'autre extrémité, où elle tombe dans le second cylindre; elle passe de la même façon dans le troisième, à l'extrémité duquel elle est déversée à l'extérieur. La cornue supérieure et la cornue inférieure portent des tubes de dégagement pour la vapeur d'eau et les produits résultant de la destruction des matières goudronneuses.

Pour obtenir un bon rendement en acétone, il faut porter lentement l'acétate de chaux à une température qui ne doit pas dépasser 300° C.; cette température doit être maintenue constante pendant tout le temps de la distillation et la masse doit être chauffée aussi uniformément que possible. On arrive à ce résultat en agitant le produit pendant le chauffage et en injectant de la vapeur d'eau dans l'appareil si la température s'élève.

L'opération se fait dans une grande capsule fermée, offrant une grande surface de chauffe, munie d'un agitateur qui racle le fond, d'un tuyau de dégagement pour les vapeurs et d'un tube qui amène la vapeur d'eau. L'acétone ainsi obtenue est redistillée et rectifiée.

G. Rumpf prépare ensuite le chloroforme de la façon suivante: On introduit, par un trou d'homme spécial, dans une chaudière munie d'un agitateur, et en communication avec un serpentin condenseur, 100 parties de chlorure de chaux délayé dans de l'eau et on fait arriver l'acétone (58 parties) étendue d'eau au fond de la chaudière au moyen d'une pompe. Le chloroforme distille et est recueilli sous une couche d'eau. Quand le dégagement se ralentit, on fait arriver de la vapeur d'eau qui chasse les dernières portions de chloroforme. Il reste dans l'appareil une solution très étendue d'acétate de chaux et de chlorure de calcium avec de la chaux en excès. La réaction semble en effet se passer d'après l'équation:

$$2C^3H^6O + 6CaOCl^2 = 2CCl^3H + Ca(C^2H^3O^2)^2 + 2Ca(OH)^2 + 3CaCl^2.$$

Théoriquement on devrait obtenir 206 de chloroforme pour 100 d'acétone; dans la pratique, le rendement est d'environ 180 0/0.

Le chloroforme ainsi fabriqué ne renferme aucun des composés chlorés étrangers qui souvent souillent le chloroforme préparé au moyen de l'alcool. Il est bon cependant de le purifier par un traitement à l'acide sulfurique, suivi de lavages à l'eau; il est alors chimiquement pur et peut être employé pour les usages médicaux.

On trouvera dans le mémoire le croquis des divers appareils employés pour cette fabrication. A. et P. B.

Extraction des sulfocyanures et des ferrocyanures des résidus provenant de l'épuration du gaz d'éclairage; J. V. ESOP (*Zeit. f. angew. Chemie* 1889, p. 305). — Les cyanures qui prennent naissance dans la distillation de la houille se retrouvent en partie dans les eaux ammoniacales, en partie dans les produits qu'on retire des épurateurs. Ils y existent sous forme de combinaisons solubles dans l'eau et les alcalis et aussi à l'état d'une combinaison complexe de bleu de Prusse et de ferrocyanure d'ammonium, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis. En outre, les résidus d'épuration renferment du sulfate d'ammonium, du sulfate de sodium, de petites quantités de sulfite et de sulfure, du goudron et une forte proportion de soufre.

Le tableau suivant donne les quantités de sulfocyanure évaluées

n acide sulfocyanique, de ferrocyanure de potassium et d'ammoniaque, qu'on a pu retirer d'échantillons de diverses provenances.

PROVENANCE.	HCAzS.	AzH^3.	$K^4FeCy^6 + 3$ aq.
Stuttgart	0.85	1.03	3.51
Leipzig	1.62	2.06	4.42
—	1.98	2.31	4.51
Ulm	1.05	1.42	5.43
Pforzheim	2.32	2.43	4.37
Heilbronn	3.53	3.21	4.84
Nürnberg	3.72	1.24	4.53
Zurich	4.07	1.64	3.87
Mayence I	3.87	2.23	4.07
Mayence II	4.25	2.26	4.38
Wiesbaden	1.12	0.23	8.27
Remscheid	4.06	2.42	9.03

Lorsque ces produits ne peuvent être traités immédiatement à leur sortie des épurateurs, on les met en tas dans l'usine. Il faut prendre les mesures nécessaires pour éviter l'échauffement qui se produit facilement dans ces tas, la matière renfermant 30 à 40 0/0 de soufre libre. Dans ces conditions, en effet, une portion du soufre brûle et les sulfocyanures se décomposent en donnant du sulfite, du sulfate d'ammonium et du ferrocyanure d'ammonium. Le traitement de ces produits, pour en retirer les composés du cyanogène, devient alors plus difficile. L'auteur a essayé plusieurs procédés de lavage de ces résidus, mais n'a pas obtenu de résultats tout à fait satisfaisants. Il a essayé d'abord l'appareil méthodique de Schunk, employé pour le lavage des soudes brutes du procédé Leblanc.

Il a traité certains produits d'abord par l'eau, pour enlever les sulfocyanures, puis par une lessive alcaline faible (soude caustique ou eau de chaux), pour enlever les ferrocyanures et chasser l'ammoniaque.

Il a expérimenté aussi le procédé de Kunheim et C° (*Jahresb.*, 1884, p. 470), dans lequel le produit est d'abord épuisé à l'eau, puis chauffé dans un appareil disposé de façon à chasser l'ammoniaque et enfin lavé de nouveau, pour enlever les ferrocyanures, qu'on n'élimine ainsi, comme il a pu le constater, qu'incomplètement.

L'auteur propose le mode opératoire suivant, qu'il trouve plus économique et qui donne de meilleurs rendements. Il ajoute à la masse de la chaux et du sulfate de soude. Dans ces conditions,

d'après lui, la combinaison de bleu de Prusse et de ferrocyanure d'ammonium est attaquée par la chaux, qui met en liberté une partie do l'ammoniaque ; celle-ci provoque une double décomposition entre la chaux et le sulfate de soude et donne de la soude caustique et du sulfate de chaux, ré action qui n'a pas lieu dans les conditions ordinaires:

$$SO^4Na^2 + CaO + H^2O = SO^4Ca + 2NaOH.$$

Il faut ajouter à peu près autant de sulfate de soude qu'il y a de ferrocyanure dans le produit. On calcule la dose de chaux à introduire d'après l'équation précédente. Dans ces conditions, on obtient dans la même liqueur le sulfocyanure et le ferrocyanure, qu'on sépare en précipitant le dernier à l'état de bleu de Prusse. On retire ainsi, d'après l'auteur, plus de sulfocyanure que par un lavage à l'eau pure, ce qui tend à prouver que le produit renferme des sulfocyanures insolubles dans l'eau.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

RÉSIDU.	HCAzS soluble	
	dans l'eau.	dans les alcalis.
Mayence	3.56	5.98
Zurich	2.56	2.85
Hanau	3.72	4.40
Pforzheim	3.56	5.98

Dans la pratique, l'auteur introduit la masse dans des cylindres verticaux en fonte, munis d'agitateurs dans lesquels il fait arriver un courant de vapeur en même temps qu'il fait le vide au moyen d'une pompe spéciale. Lorsque la température nécessaire est atteinte, l'ammoniaque mise en liberté est aspirée avec la vapeur et refoulée dans des absorbeurs contenant de l'acide sulfurique. Entre le cylindre et le condenseur est disposé un réfrigérant où se condense la vapeur d'eau. L'opération est terminée en quelques heures, après quoi on fait tomber la masse dans des bacs de dépôt.

Les liquides contenant les sulfocyanures et les ferrocyanures sont décantés, et les boues sont passées au filtre-presse.

A. et P. B.

Dosage des ferrocyanures dans les produits provenant de l'épuration du gaz d'éclairage ; O. KNUBLAUCH (*Dingler's Journ.*, t. **278**, p. 563). — Le dosage des

ferrocyanures dans les résidus de l'épuration du gaz d'éclairage présente de grandes difficultés, car ces composés se trouvent disséminés dans un mélange très complexe, qui renferme aussi des sulfocyanures et de fortes proportions de soufre, de goudron, etc.

Aussi le procédé de dosage par une liqueur titrée de cuivre, proposé par M. Bohlig, et celle de de Haën par le permanganate de potasse, ne peuvent pas être appliquées aux solutions aqueuses brutes de ces produits. L'auteur propose la méthode suivante :

On sèche 200 à 250 grammes de la matière à basse température pendant cinq à six heures vers 50-60°; elle est alors finement pulvérisée et on en pèse 10 grammes qu'on traite dans une fiole de 250 à 255 centimètres cubes par 50 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0 de potasse caustique. On laisse en contact pendant quinze heures en agitant fréquemment. On porte ensuite à 255 centimètres cubes, on agite et on filtre. On prend 100 centimètres cubes de la liqueur et on les verse dans une solution chaude de chlorure de fer renfermant un excès d'acide (60 grammes de chlorure de fer et 200 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 1,19 par litre).

Il se forme un précipité de bleu de Prusse, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave rapidement à l'eau chaude. On place alors le filtre et le précipité dans un becherglass avec 20 centimètres cubes de la solution de potasse à 10 0/0. On décompose ainsi le bleu de Prusse, et le cyanogène passe dans la liqueur à l'état de ferrocyanure. On porte la liqueur à 250 centimètres cubes et on essaye, par le nitroprussiate de soude, si elle ne renferme pas de sulfure. S'il en est ainsi, on peut titrer directement, après avoir acidulé par la solution de cuivre.

Si la liqueur renferme des sulfures, on les élimine en agitant avec 1 à 2 grammes de carbonate de plomb. On filtre la liqueur, on y ajoute 2^{cc},5 ou 5 centimètres cubes d'acide sulfurique au cinquième et on titre sur 50 centimètres cubes ou 100 centimètres cubes. La solution de cuivre employée pour cela renferme 12 à 13 grammes de sulfate de cuivre par litre et est préalablement titrée par une solution de ferrocyanure de potassium pur à 4 grammes par litre (*Journal für Gasbeleuchtung*, 1889, t. **32**, p. 450).

A. et P. B.

Recherches sur les résidus d'épuration du gaz d'éclairage; C. MOLDENHAUER et W. LEYBOLD (*Dingler's Journ.*, t. **278**, p. 565) — Le mélange qu'on retire des épu-

rateurs du gaz d'éclairage contient du soufre et du sulfure de fer, un peu d'hydrate d'oxyde de fer, du sulfocyanure d'ammonium et de fer, des ferrocyanures de fer et d'ammoniaque en quantité plus ou moins grande, du sulfate et du carbonate d'ammoniaque, des goudrons, de l'eau, etc. On admet que la masse est devenue inactive lorsqu'elle renferme de 30 à 45 0/0 de soufre ; le mélange de Deicke, qu'on régénère par l'ébullition ou le chauffage en tas avec de la limaille de fer, peut contenir jusqu'à 65 0/0 de soufre. Le cyanogène se trouve dans le mélange en partie à l'état de ferrocyanure, en partie à l'état de sulfocyanure.

On dose généralement les ferrocyanures par la méthode de Knublauch (*Dingler's Journ.*, t. **267**, p. 323, et t. **272**, p. 565).

De Haën (*Post-chemisch. technische Analyse*, 1888, p. 166) décompose les ferrocyanures à chaud par l'acide sulfurique concentré ; il obtient ainsi un résidu renfermant du sulfate de fer qu'il dose au moyen d'une liqueur de permanganate de potasse.

Les auteurs recommandent le procédé suivant : On pulvérise finement une portion de l'échantillon et on en prend 50 grammes qu'on place dans un flacon d'un litre et qu'on traite par 100 centimètres cubes d'une solution de soude caustique à 10 0/0 et 2 0/0 de carbonate de soude pur, sans fer. On chauffe au bain de sable pendant quatre à cinq heures et on porte alors à 1,030 centimètres cubes avec de l'eau distillée (ces 30 centimètres cubes représentent le volume occupé par les 50 grammes de produit). On agite et on filtre ; on prend 100 centimètres cubes qu'on ramène à 10 centimètres cubes dans une capsule de porcelaine, de façon à chasser toute l'ammoniaque, puis on fait passer le résidu dans une capsule de platine et on ajoute par petites portions 25 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/10. On ramène à sec au bain de sable, puis on calcine légèrement le résidu. Il reste une masse saline, fondue, renfermant du sulfate de fer et du bisulfate de soude, complètement débarrassée de matières organiques, qu'on dissout dans 100 centimètres d'acide sulfurique au 1/10, puis on porte à 250 centimètres cubes.

On ajoute à la liqueur 10 grammes de zinc chimiquement pur et 1 centimètre cube d'une solution de sulfate de cuivre au 1/10 pour faciliter la réaction. On chauffe pendant trois heures au bain-marie, le sulfate de fer est complètement réduit ; une goutte de la liqueur placée sur une soucoupe de porcelaine ne doit plus donner de coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium.

On filtre la liqueur pour séparer le précipité de cuivre métallique qui s'est formé et on titre le fer en dissolution par une liqueur de

permanganate de potasse. Il faut, par un essai préalable sur le même volume de liqueur, déterminer la quantité de permanganate nécessaire pour donner la coloration rose. Du volume de liqueur de permanganate employé on déduit la quantité de ferrocyanure contenue dans le produit, ou de bleu de Prusse qu'il peut fournir (*Journal für Gasbeleuchtung*, t. **32**, p. 155). A. et P. B.

Nouveau procédé d'épuration du gaz d'éclairage; C. ESTCOURT, H. VEEVERS, DUCKINFIELD, CHESTER et M. SCHWAB (de Manchester) [*D. R. P. Kl.*, n° 45,998, 16 *septembre* 1887 (*Dinglers Journ.*, t. **272**, p. 568)]. — Pour enlever au gaz d'éclairage les principes sulfurés qu'il renferme, les auteurs emploient l'acide sulfureux gazeux ou en solution aqueuse et le lavent en même temps avec une solution d'un sel alcalin (chlorure, sulfate ou carbonate) ou d'un chlorure alcalino-terreux, et le plus généralement avec une solution de chlorure de calcium. Dans ces conditions le soufre des combinaisons sulfurées se sépare et est recueilli.

L'appareil employé à cet effet comprend une série de bacs et une tour. La solution de chlorure de calcium contenue dans un bac spécial est refoulée par une pompe dans un autre bac qui alimente la tour. Dans celle-ci arrive l'acide sulfureux, préparé dans un four spécial par la combustion du soufre, qui se trouve en contact avec la solution de chlorure de calcium; la liqueur ainsi obtenue tombe dans la tour, traverse le tas de matière divisante et s'écoule en bas par un tube de trop-plein. Elle arrive ainsi dans une série de bacs munis d'agitateurs où elle est de nouveau mise en contact avec le gaz à épurer. Le soufre précipité se dépose au fond des bacs. L'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone, contenus dans le gaz sont complètement décomposés et le soufre qu'ils renferment est mis en liberté.

L'acide sulfureux doit toujours être en excès. L'inconvénient de ce procédé est qu'il faut en outre un système d'épuration pour éliminer les cyanures qu'on n'enlève pas par le traitement précédent. En outre les appareils, généralement en fer, sont plus ou moins attaqués par l'acide sulfureux. A. et P. B.

Épuration du gaz d'éclairage au moyen de l'oxygène; W. A. VALON (*The Gas. World*, 1889, p. 715; *J. of Chem. Ind.*, 1889, p. 694). — L'auteur donne les résultats de nouvelles expériences faites sur l'épuration du gaz d'éclairage par l'oxygène, concurremment avec la chaux ou l'oxyde de fer. Quand

on emploie l'oxyde de fer seul, l'addition d'une petite quantité d'oxygène au gaz brut produit la revivification de l'oxyde dans les épurateurs mêmes; en outre, celui-ci reste actif beaucoup plus longtemps, et le prix de revient de l'épuration est considérablement diminué.

Les avantages de cette application de l'oxygène sont encore plus frappants lorsqu'on emploie la chaux. Dans ces conditions, l'acide carbonique et les composés sulfurés (hydrogène sulfuré et autres) contenus dans le gaz brut sont complètement éliminés.

L'oxygène nécessaire est fabriqué par le procédé de Brin frères, et ce gaz est mélangé en quantité voulue, au moyen d'un appareil qui règle automatiquement le débit avec le gaz à épurer.

Dans les expériences faites à l'usine de Ramsgate le gaz d'éclairage fut additionné de 0,6 0/0 d'oxygène et le mélange amené dans une batterie de quatre épurateurs garnis avec de la chaux éteinte. A son entrée dans le premier épurateur, le gaz contenait 1 0/0 d'acide carbonique et 31gr,80 d'hydrogène sulfuré par 100 pieds cubes. Pendant les six premiers jours, le gaz sortait du premier épurateur complètement débarrassé d'acide carbonique et d'hydrogène sulfuré; le septième jour le second épurateur commença à fonctionner, et le troisième, seulement le quatorzième jour. Le premier épurateur fut mis hors de service le quarantième jour, et à cette époque il avait été traversé par 9 millions de pieds cubes de gaz.

Ces résultats montrent : 1° que l'oxygène agit très énergiquement et très rapidement; 2° que le soufre reste sur la chaux ; 3° que l'introduction d'oxygène permet de diminuer considérablement le volume des épurateurs; 4° que ce procédé donne une économie sur la chaux, sur la main-d'œuvre, et rend l'épuration plus complète et plus facile à surveiller.

Les expériences faites dans le but de comparer le pouvoir éclairant du gaz ainsi épuré avec le gaz épuré par les procédés ordinaires ont donné les résultats suivants :

Le pouvoir éclairant du gaz, épuré à la façon ordinaire par l'oxyde de fer et 1 0/0 d'air, étant de 13,5 bougies, et de 15,5 bougies en ajoutant 2 1/2 0/0 de Boghead, celui du gaz épuré à l'oxygène était de 16,5 à 17,3 bougies, sans employer de cannel coal. Ce résultat est dû uniquement à l'action de 0,6 0/0 d'oxygène et à l'absence de 1 0/0 d'air.

On a étudié aussi l'action de l'air comparativement à celle de de l'oxygène; avec 0,6 0/0 d'oxygène, le pouvoir éclairant étant de

17 bougies, il tombe à 13,45, 13,04 et 10,09 bougies avec 2 1/2, 3 et 5 0/0 d'air.

D'après les expériences de l'auteur, le coût de l'épuration, par les procédés ordinaires, est de 94 francs par million de pieds cubes; l'épuration par l'oxygène reviendrait au prix de 87 fr. 50; on a donc une différence de 6 fr. 50 en faveur du procédé à l'oxygène.

Il faut, en outre, considérer que dans ce dernier procédé la dépense en matières employées pour l'épuration est moins grande; l'installation des épurateurs, qui sont de dimensions plus restreintes, est moins coûteuse, et enfin que le pouvoir éclairant du gaz est élevé de 1 1/2 bougie environ. En résumé, on arrive à réaliser un bénéfice de 160 francs par million de pieds cubes, en épurant le gaz par l'oxygène. Dans l'usine de Ramsgate les résultats ont été encore plus avantageux. L'auteur conclut en recommandant ce système d'épuration. A. et P. B.

Sur la composition de l'huile de palme; Eduard VALENTA (*Zeit. für angew. Chemie*, 1889, p. 334). — On obtient l'huile de palme par pression des graines de l'Elaeïs Guineensis et de l'Elaeïs melanococca, ou en traitant ces produits par un dissolvant convenable. Les tourteaux résultant de la pression retiennent environ 10 0/0 d'huile; dans le traitement par les dissolvants les résidus n'en renferment guère plus de 1 0/0.

Les noyaux de palme renferment plus ou moins d'huile, leur teneur varie de 40 à 62 0/0.

D'après Schaedler l'huile de palme fond à 25-26°; sa densité à 15° est de 0,952; elle ne renferme d'après lui que de la palmitine et de l'oléine.

L'auteur a étudié le mélange des acides gras obtenus en saponifiant par la potasse alcoolique plusieurs sortes d'huiles. Voici quelques-uns de ses résultats :

EXPÉRIENCES.	POINT de fusion.	QUANTITÉ de KOH en milligr. pour saponifier 1 gramme.	QUANTITÉ d'iode 0/0. Titre de Hübl.	OBSERVATIONS.
I...........	25°	261	14	Huile fraîche, jaune clair.
II...........	26,5	258	17,5	Huile fraîche, jaune brun.
III...........	25,4	259	17	Huile fraîche, brune, de pression.
IV...........	28,5	265	12,8	Huile très vieille, blanche.
V...........	27	261	10,3	Huile préparée au laboratoire.

La quantité d'acides gras libres varie beaucoup suivant que les huiles sont plus ou moins vieilles, de 7 à 58 0/0. L'échantillon 4 du tableau précédent est dans ce cas.

L'huile de palme est d'une composition plus complexe que le croyait Schaedler.

L'auteur a étudié un mélange de plusieurs huiles de palme. Le produit fut saponifié par la potasse alcoolique : le savon ainsi obtenu décomposé par un acide, et les acides gras, mis en liberté, traités par un courant de vapeur d'eau. Il passe d'abord une petite quantité d'un acide huileux d'une odeur forte, qui, après purification, distille à 185-200°, et qui sature 490 milligrammes de KOH ; c'est donc de l'acide caproïque qui théoriquement sature 483,8 milligrammes de KOH.

Les acides obtenus furent soumis à la distillation fractionnée sous une pression de 100 millimètres et les diverses portions obtenues furent purifiées par cristallisation dans l'alcool et par précipitation fractionnée au moyen de l'acétate de plomb ou de l'acétate de baryte.

L'auteur est parvenu ainsi à séparer, à l'état de pureté, les acides caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique et oléique.

Ces différents acides furent caractérisés par leur point de fusion, leurs propriétés physiques et chimiques et la quantité de potasse qu'ils saturent.

C'est l'acide laurique qui domine dans le produit. A. et P. B.

Sur les acides gras libres des huiles ; H. NOERDLINGER (*Zeits. anal. Chem.*, 1889, p. 183). — Les huiles et les graisses examinées par l'auteur furent dissoutes dans un mélange parfaitement neutre d'alcool et d'éther et titrées par la soude au 1/10 normale en présence de phtaléine du phénol. L'acidité trouvée fut calculée en acide oléique.

L'auteur a examiné différentes qualités d'huile, principalement celles employées pour l'alimentation, celles obtenues par pression et servant pour les usages industriels et celles obtenues par extraction. Un certain nombre d'huiles furent préparées par extraction au laboratoire au moyen de l'éther de pétrole, que l'auteur préfère à l'éther ordinaire, qui s'acidifie facilement. Voici les résultats qu'il a obtenus :

	ACIDES GRAS LIBRES 0/0 trouvé par		ACIDES GRAS LIBRES 0/0 en moyenne.		
	Salkowski.	Rechenberg [1].	Huile comestible.	Huile ordinaire obtenue par pression.	Huile brute obtenue par extraction.
Huile de colza	4.23	6.64	1.19	2.88	0.93
Huile d'olive	1.17	2.25	1.66	12.97 pureté doul.	»
Huile d'œillette	2 29	2.09	1.92	15.37	4.72
Huile d'arachides	1.66	»	1.94	6.52	4.02
Huile de sésame	»	»	1.97	17.94	4.89
Huile de coton	0.29	»	0.15	0.46	»
Huile de moutarde	»	»	»	0.85	»
Huile de ricin	»	»	»	9.28	2.78
Huile de lin	3.45	1.74	»	1.57	»
Huile de noix de Bankoul (échantillon vieux de 3 ans)	»	»	»	56.45	»
Huile de palme	13.33	»	»	6.91	8.49
Huile de palme (vieil échantillon)	»	»	»	50.82	»
Huile de coco	2.96	»	»	7.92	4.26
Graisse d'Illipe (vieille de 3 ans)	»	»	»	28.54	»
Graisse d'Ucuhuba (vieille de 3 ans)	»	»	»	18.55	»
Cire du Japon	»	»	»	9.25	»

(1) *Zeits. Analyt. Chem.*, t. 26, p. 576.

La quantité d'acides gras libres contenue dans les huiles végétales est très variable. Elle dépend de l'état de maturité des fruits, du climat sous lequel ils ont été récoltés, etc. L'huile de coton qui figure au tableau précédent est presque neutre; cela tient à ce que cette huile est généralement épurée par un traitement à la soude caustique, qui enlève presque complètement les acides libres.

La teneur en acide libre des huiles comestibles, à l'exception de l'huile de coton, varie de 0,47 à 5,75 0/0; elle est en moyenne de 1 à 2 0/0.

Cette détermination de l'acidité peut servir à caractériser certaines huiles et particulièrement l'huile de coton pure ou ajoutée frauduleusement à d'autres huiles. Elle donne aussi une précieuse indication sur la qualité d'une huile comestible; celles-ci sont plus agréables au goût lorsqu'elles contiennent une petite quantité d'acides libres, mais tout à fait insipides lorsqu'elles sont neutres.

A. et P. B.

Fabrication de la margarine (*Eng. and. Min. Journ.*, t. **47**, p. 210-212; *J. of chem. Ind.*, 1889, p. 408). — La description de ce procédé de fabrication de la margarine est tirée d'un rapport de la commission de « Internal Revenue » d'Amérique. Les matières premières employées sont : l'oléo-oil, le neutral lard, quelques huiles végétales, telles que l'huile de coton, de sésame, le beurre, le lait, du sel et des matières colorantes.

On extrait l'oléo-oil du suif de bœuf bien frais; celui-ci est placé d'abord dans des bacs contenant de l'eau à 75-85° F. pendant deux ou trois heures, puis lavé à l'eau froide de façon à enlever complètement le sang, etc. En le refroidissant ainsi graduellement, on lui enlève son odeur spéciale et on évite le rancissement. Le suif est alors chauffé à 120-150° F. et, après avoir laissé déposer l'eau et les autres impuretés, on décante la graisse fondue et bien claire, qu'on reçoit dans un bac spécial où elle est maintenue à la température de 85-95° F. Après quelques jours, elle s'est prise en une masse butyreuse, qu'on soumet à l'action de la presse maintenue à 70-80° F. On recueille ainsi une graisse incolore, granuleuse à la température ordinaire et dépourvue de saveur. C'est l'« oléo-oil ».

La masse solide qui reste dans les presses est désignée sous le nom d'oléo-stéarin et est vendue aux savonniers et aux stéariniers.

Un bœuf du Texas fournit 65 livres de suif qui donne ainsi 28 livres (43 0/0) d'oléo-oil, 21 livres (32 0/0) d'oléo-stearin et 12 livres (20 0/0) de suif dur.

Le « neutral lard » s'obtient de la même façon et en opérant aux mêmes températures que pour l' « oléo-oil », mais on emploie pour sa préparation de la graisse de porc fraîchement tué.

Un porc fournit 4 à 15 livres de graisse dont 100 livres donnent 90 livres de « neutral lard ». C'est une graisse incolore, solide à la température ordinaire et faiblement granulée.

L'aspect granuleux de l' « oléo-oil » exige qu'on le mélange avec du « neutral lard », de l'huile de coton ou toute autre huile végétale, afin d'obtenir un produit ayant l'aspect et la consistance du beurre. Les proportions suivant lesquelles on mélange ces produits varient avec la saison, etc.

Pour avoir la margarine on bat cette graisse avec du lait un peu aigri, dans la proportion de 10 à 20 0/0.

L'opération se fait dans une baratte chauffée à la vapeur, dans laquelle on place d'abord le lait et qu'on met en mouvement jusqu'à ce que le beurre commence à se séparer.

On ajoute alors, en agitant, d'abord l'« oléo-oil », puis le « neutral lard », fondus séparément à 90° F., et enfin la matière colorante. Il faut commencer l'opération à la température de 85° F. et monter progressivement jusqu'à 105° F. On laisse la matière de 20 à 90 minutes dans la baratte, jusqu'à ce qu'elle ait pris l'aspect d'une graisse fluide jaunâtre. On fait passer alors le produit dans des bacs refroidis par de la glace ou un courant d'eau froide, et, par l'agitation et ce refroidissement brusque, la masse prend l'aspect voulu. On ajoute alors le sel, et la margarine obtenue est passée dans des rouleaux mus mécaniquement afin d'enlever l'eau et le lait. A. et P. B.

Perfectionnement dans la teinture en noir d'aniline; E. et G. E. SUTCLIFFE, HALIFAX [*Eng. Pat.*, n° 11,806, 16 août 1888 (*J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 703)]. — Dans les bains de teinture pour noir d'aniline il se forme un précipité, qui non seulement cause une perte de matière colorante, mais qui, dans le procédé de teinture par circulation, gêne l'écoulement du liquide. Dans le procédé indiqué par l'auteur toute la matière colorante est utilisée et on emploie relativement moins d'acide et d'agent oxydant.

Le bain de teinture est ainsi composé :

540 litres d'une solution de chlorhydrate d'aniline à 5 0/0,
90 litres d'une solution de chlorate de potasse à 5 0/0,
68 litres d'une solution de sulfate de fer à 6 0/0,
18 litres d'acide chlorhydrique du commerce.

Au sortir de ce bain les pièces sont portées dans une salle légèrement chauffée. Après vingt-quatre heures, si le noir est bien développé, il suffit de rincer ; au contraire, si les pièces ont conservé une teinte verte, on les passe dans un bain oxydant, par exemple une solution de bichromate de potasse, de bichromate de soude, de chlorate de potasse ou d'un hypochlorite alcalin.

A. et P. B.

Sur la cuve à indigo-indophénol; A. KERTESZ (*Chem. Zeit.*, t. **13**, p. 626). — Cet article est une critique du mémoire de M. Noelting (*Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 479).

L'auteur a essayé la nouvelle cuve montée d'après les indications de M. Noelting pour établir son prix de revient comparativement avec celui des anciennes cuves. D'après lui on économise avec la cuve composée 11 0/0 d'indigo ; c'est beaucoup moins qu'on ne l'avait indiqué d'abord (25 0/0). Il faut en outre tenir compte des

frais de réduction, qui sont plus élevés dans le cas de la cuve composée, à laquelle il faut ajouter de nouvelles quantités de l'agent réducteur pour la conserver.

Autant que l'auteur a pu en juger, la nouvelle cuve paraît se conserver aussi bien et même mieux que celle à l'hydrosulfite, mais moins bien que celle faite avec la chaux, la soude caustique et la poudre de zinc. En outre le travail est rendu plus difficile à cause de la forte proportion de soude qu'elle renferme. Voici le prix de revient de la réduction dans les différentes cuves :

Chaux et poudre de zinc..........	4 $^1/_2$ 0/0	de la valeur	de l'indigo.
Soude caustique et poudre de zinc.	5 $^1/_2$	—	—
Hydrosulfite de soude............	9 $^1/_2$	—	—
Cuve composée..................	15 $^3/_4$	—	—

Si donc on tient compte de ces frais, on voit que l'économie avec la cuve composée n'est que de 4.75 0/0 sur la cuve à hydrosulfite ; elle est presque nulle sur les autres cuves.

Les teintes obtenues avec la cuve composée sont plus rouges que celles obtenues avec l'indigo pur. Au lavage et à la lumière les teintes deviennent plus ternes que celles de l'indigo.

Pour déceler l'indophénol sur les matières teintes, l'auteur les traite à l'ébullition par une lessive de soude à 14-18° B. En épuisant ensuite la lessive à l'éther, le dissolvant se colore en bleu pâle avec l'indigo, en violet avec l'indophénol. A. et P. B.

Même sujet ; E. NOELTING (*Chem. Zeit.*, t. **18**, p. 725). — En réponse à l'article précédent, E. Noelting dit que les essais faits sur la cuve composée chez MM. Kœchlin, Baumgartner et C[e] ont donné 25 0/0 de bénéfice sur les autres cuves, et attribue les résultats de Kertesz à ce que sa cuve était trop alcaline.

Kœchlin et Galland ont diminué le prix de la réduction de la cuve mixte en remplaçant le sel d'étain par la poudre de zinc. On peut ainsi préparer des cuves concentrées.

On délaye 10 kilogrammes d'indigo dans 33 litres d'eau chaude, on laisse déposer vingt-quatre heures, puis on ajoute 2 litres d'une lessive de soude à 1,348, on agite bien et on broie le tout avec 3^{kg}, 300 d'indophénol pendant douze heures. On verse la masse dans un tonneau de 500 litres, on ajoute 48 litres de bisulfite de soude à 1,374 et on agite. D'autre part on délaye 9 kilogrammes de poudre de zinc dans 10 litres d'eau, qu'on verse par petites portions dans le liquide précédent. On ajoute alors en agitant 30 litres de soude caustique à 1,348 et on remplit le tonneau avec de l'eau.

Pour les teintes foncées on prend le contenu de 2 cuves con-

centrées, préparées comme il vient d'être dit, qu'on verse dans 4,000 litres d'eau en même temps qu'une solution d'hydrosulfite de soude, obtenue en mélangeant 12 litres et demi de bisulfite de soude à 1,374, 2 kilogrammes de poudre de zinc, 8 litres de soude caustique et 25 litres d'eau.

On passe le tissu trois fois dans ce bain, en le tenant immergé pendant trois minutes et l'exposant à l'air pendant quatre minutes. On passe ensuite au bain de chrome à froid (2 grammes de bichromate de potasse par litre), on rince et on sèche.

Pour les teintes plus pâles, on emploie une plus petite quantité de la cuve concentrée.

D'après C. Galland (*Société industrielle de Mulhouse*, mai 1889), pour rechercher l'indophénol sur les étoffes teintes, il suffit de traiter le tissu par l'alcool, qui dissout l'indophénol et laisse l'indigo sur la fibre. A. et P. B.

Fabrication du prussiate jaune de potasse ; J. B. READMAN (*J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 757). — Le prussiate jaune est le point de départ de la préparation de tous les cyanures et ferrocyanures, et, bien que sa consommation, surtout pour la fabrication du bleu de Prusse, soit un peu diminuée, c'est encore un produit qu'on fabrique sur une grande échelle.

La fabrication de ce sel important est encore fort défectueuse, et il est surprenant qu'elle soit restée si longtemps sans amélioration et qu'on ne soit pas arrivé à la rendre plus économique.

Il y a peu de réactions chimiques, en effet, qui soient aussi incomplètes. La consommation excessive de charbon qu'elle nécessite, les pertes d'azote et celles du potassium, par volatilisation, au lessivage, etc., sont tout à fait anormales. Dans ces dernières années on a beaucoup étudié la récupération de l'ammoniaque des gaz des foyers et des fours à coke, mais on ne s'est pas préoccupé de recueillir l'ammoniaque ou d'utiliser l'azote qui se dégage dans la fabrication du prussiate jaune.

Il est établi que, sur 100 parties d'azote mis en œuvre dans cette fabrication, on n'en utilise que 45 à 50 parties ; le reste se dégage en grande partie à l'état d'azote, en partie à l'état d'ammoniaque.

Le procédé actuel de fabrication consiste à introduire des matières organiques azotées, desséchées, dans du carbonate de potasse maintenu en fusion dans des marmites en fonte très épaisses. Elles portent un agitateur, qui est mis en mouvement pendant tout le temps de l'opération. La matière azotée est introduite par petites portions. Le carbone et l'azote se combinent dans ces condi-

tions en donnant; suivant les uns, du cyanure de potassium; suivant les autres, du ferrocyanure de potassium. A chaque addition de matières azotées, il se dégage des gaz combustibles, qui s'enflamment, entraînant une forte proportion d'azote. C'est à ce moment que se produit la perte principale de l'azote.

Le fer nécessaire à la formation du ferrocyanure est pris à la marmite et à l'agitateur; le soufre de la matière organique attaque également l'appareil, qui se détériore ainsi très rapidement.

La réaction terminée, on coule la masse et on la soumet à un lessivage méthodique. Pendant cette opération le cyanure de potassium qui peut exister dans la masse passe à l'état de ferrocyanure de potassium, d'après l'équation:

$$13KCAz + Fe^2S^3 = 2K^4Fe(CAz)^6 + 2K^2S + KCAzS.$$

On obtient ainsi du produit brut 16 à 20 0/0 de ferrocyanure de potassium, 60 0/0 de carbonate de potassium, qui reste dans les eaux-mères de ce sel, et 20 à 24 0/0 de produit insoluble formé surtout de charbon.

Les eaux provenant du lavage sont concentrées et abandonnées à la cristallisation. L'eau-mère du prussiate jaune est ramenée à sec et le carbonate de potasse qu'on obtient rentre dans le travail. Lorsque le produit régénéré renferme trop de sulfures, on les détruit par calcination. Le résidu insoluble a trouvé maintenant quelques emplois avantageux; il sert sous le nom de noir de cyanure comme agent décolorant, notamment pour le blanchiment des paraffines.

L'auteur fait ensuite l'historique de la fabrication des cyanures.

Parmi les procédés proposés récemment il cite : 1° ceux dans lesquels on emploie la baryte comme base et l'air comme source d'azote; 2° les procédés d'extraction des cyanures des résidus d'épuration du gaz d'éclairage; 3° l'emploi des appareils spéciaux permettant d'utiliser l'azote de l'air. On a aussi proposé d'effectuer la réaction, non plus dans des marmites en fer, mais dans des fours à réverbère. On a enfin recommandé de soumettre la matière organique azotée à une carbonisation préalable, mais ces modifications ne sont pas appliquées dans la pratique.

L'auteur a fait une série d'expériences pour établir quel était le rendement en cyanure lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec sur du charbon, en présence de carbonate de potasse ou d'autres roduits chauffés au rouge.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Carbonate de potasse	100	100	100	100	100	100	100	»	50	33.3	»	»	»	100
Soit : potassium	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	56.5	»	28.2	18.8	»	»	»	56.5
Carbonate de soude	»	»	»	»	»	»	»	100	50	66.6	»	»	»	»
Baryte (BaO)	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	100	»	»	»
Chaux ($CaO.H^2O$)	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	100	»	»
Carbonate de soude et chaux	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	100	»
Chlorhydrate d'ammoniaque	50	50	50	50	37.5	25	20	50	50	50	100	100	25	20
Soit : azote	13	13	13	13	9.8	6.5	5.2	13	13	13	26.1	26.1	6.5	5.2
Limaille de fer	50	25	50	0	12.5	50	50	12.5	12.5	25	100	100	25	0
Charbon de bois	250	200	250	200	200	250	250	200	200	200	400	400	100	250
Poids total du mélange séché	400	325	407	300	296	387	379	295	282	287	600	600	225	340
Poids du résidu insoluble dans l'eau	319	266	314.5	273	256.5	304.5	331	266	242.5	205	500	510	223	191
Poids du prussiate obtenu [$K^4Fe(CAz)^6$]	20.6	31.6	36.1	28.8	33	29.2	26.5	9.6	16.2	16.2	0	0	traces	26.1
Soit : azote	4	6.2	7.1	5.7	6.5	5.7	5.2	1.9	3.4	3.4	»	»	»	»
Soit : potassium	7.6	11.6	13.3	10.6	12.2	10.7	9.8	3.5	5.9	5.9	»	»	»	»
Potassium 0/0 utilisé	13.4	20	23.5	18.7	21.5	18.9	17.3	»	»	»	»	»	»	»
Potassium 0/0 restant à l'état de CO^3K^2	86.6	80	76.5	81.3	78.5	81.1	82.7	»	»	»	»	»	»	»
Azote 0/0 utilisé	30.7	48	54.9	43.8	66.3	87.6	100	14.6	26.1	26.1	0	traces	traces	100
Azote 0/0 perdu	69.3	52	45.1	56.2	33.7	12.4	0	85.4	73.9	73.9	100	100	100	0

Il a opéré comparativement avec le carbonate de potasse, le carbonate de soude, la chaux, la baryte, chacun de ces produits étant mélangé avec du charbon de bois et de la limaille de fer; le mélange séché est porté au rouge dans un tube en fer de 1/2 pouce de diamètre intérieur et on y fait passer un courant de gaz ammoniac, préparé en décomposant le chlorhydrate d'ammoniaque sec par la chaux éteinte. Le tableau ci-dessus donne le résultat de ces expériences.

Il résulte de ces expériences que :

1° Quelle que soit l'affinité du baryum pour le cyanogène à haute température, le cyanure de baryum ne se forme pas à la température où prend naissance le cyanure de potassium ;

2° En présence d'un grand excès de carbonate de potasse tout l'azote de l'ammoniaque est transformé en cyanure ;

3° Il se forme tout autant de cyanure, qu'on ajoute au mélange de la limaille de fer ou non (expériences VII et XIV).

L'auteur a aussi essayé de faire passer de l'air dans ces mélanges, mais dans ces conditions il n'a pas obtenu de cyanure.

A. et P. B.

Dérivés et réactions de la tétraméthyl-diamido-benzophénone; M. NATHANSOHN et P. MULLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1875).— Les auteurs ont obtenu les dérivés suivants de la *tétraméthyldiamidobenzophénone* $CO[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$.

Dérivé dibenzoylique $CO(C^6H^4.AzCH^3.C^7H^5O)^2$, feuillets bruns, fusibles à 102°. — On l'obtient en chauffant le produit primitif avec du chlorure de benzoyle à 190° degrés environ; il se forme comme produit secondaire du chlorure de méthyle.

Iodométhylate $CO[C^6H^4Az(CH^3)^3I]^2$. — Il se forme en chauffant la cétone avec de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique à 110-120°; feuillets jaunes, fusibles à 105°.

Chauffé à 150°, il dégage de l'iodure de méthyle et régénère la cétone. Il fournit par digestion au bain-marie, avec de l'oxyde d'argent et de l'eau, une base peu stable.

Tétraméthyldiamidodiphénylméthane $CH^2[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$. — Il prend naissance par la distillation de la cétone correspondante avec de la poudre de zinc, et cristallise en lamelles fusibles à 90°.

Tétraméthyldiamidotétrabromobenzophénone

$$CO[C^6H^2Br^2Az(CH^3)^2]^2.$$

On l'obtient en chauffant la cétone, en solution dans l'acide acétique cristallisable, avec du brome en excès; elle constitue de fines ai-

guilles jaunes, fusibles à 172°. Ce dérivé est dépourvu de propriétés basiques.

Dérivé nitré $CO[C^6H^4Az(CH^3)^2][C^6H^3AzO^2.Az(CH^3)^2]$. — On le prépare en introduisant la quantité théorique de nitrate de sodium dans la solution de la cétone dans l'acide sulfurique concentré. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles brillantes, fines et jaunes, fusibles à 144°. Il est facilement soluble dans l'alcool chaud et dans la benzine.

Il fournit par réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, la *tétraméthyltriamidobenzophénone*

$$CO[C^6H^4Az(CH^3)^2][C^6H^3.AzH^2.Az(CH^3)^2],$$

composé doué de propriétés basiques, dont le *picrate* est très peu soluble et cristallise dans l'alcool en feuillets microscopiques, et dont le *chloroplatinate* se présente sous la forme d'un précipité cristallin rouge pâle.

En réduisant la cétone en solution alcoolique par l'amalgame de sodium, il se forme l'*hydrol* correspondant $CH(OH)[C^6H^4Az(CH^3)^2]^2$ déjà décrit par Michler, et dont l'auteur a préparé quelques sels bien cristallisés. Son *iodométhylate*, obtenu par la même méthode que celui de l'acétone, cristallise en feuillets presque incolores, devenant lentement jaunes à la lumière, fusibles à 195°. Lorsqu'on le chauffe à une température élevée, il distille de l'iodure de méthyle, et il reste une masse verte non cristallisable. En chauffant l'hydrol avec de l'aniline et de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme le *tétraméthyltriamidotriphénylméthane*

$$[(CH^3)^2AzC^6H^4]^2CH.C^6H^4.AzH^2,$$

base assez forte, qui cristallise en petites aiguilles blanches, fufusibles à 65°. Ce composé, dont la préparation a été brevetée par la Société badoise de fabrication de l'aniline et de la soude (*D. R. P.* 27,032), s'obtient en chauffant 2 parties d'hydrol dissoute dans 1.2 partie d'acide chlorhydrique ($D = 1.18$) et 10 parties d'eau avec 1 partie de chlorhydrate d'aniline, à la température du bain-marie pendant quatre à cinq heures.

L'auteur en décrit quelques sels, ainsi que le *dérivé benzoylique*, obtenu au moyen de l'anhydride benzoïque sous forme de cristaux bleu pâle, fusibles à 120°.

L'*iodométhylate* se présente sous la forme de cristaux bruns, facilement solubles dans l'alcool, fusibles à 172°. Chauffé à une température élevée, il dégage de l'iodure de méthyle et fournit un résidu incristallisable. Ce composé est certainement isomère avec l'iodométhylate de la paraleucaniline, lequel est beaucoup moins

soluble dans l'alcool, fond vers 185°, et se scinde d'une manière beaucoup plus nette en donnant de l'iodure de méthyle.

En se basant sur l'isomérie et le fait que le benzhydrol et le chlorhydrate d'aniline se condensent, comme l'ont montré Fischer et Roser (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 241, p. 362), pour donner l'orthoamidotriphénylméthane, les auteurs admettent que, dans le tétraméthyltriamidotriphénylméthane, les substituants sont placés dans les positions suivantes :

$$CH : AzH^2 : Az(CH^3)^2 : Az(CH^3)^2 = 1.2.4.4.$$

Bleu Victoria B. — Cette matière colorante est, comme on le sait, le produit de condensation, au moyen de l'oxychlorure de phosphore, de la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la phényl-α-naphtylamine. On la prépare d'après le brevet cité, en ajoutant : 7 parties d'oxychlorure de phosphore à un mélange de 10 parties de tétraméthyldiamidobenzophénone et 9 parties d'α-phénylnaphtylamine.

On laisse la réaction se faire d'elle-même, jusqu'à ce que le produit semi-liquide manifeste de la tendance à se concréter. On chauffe alors peu à peu, et l'on maintient finalement la température à 110 degrés pendant un quart d'heure environ. Le produit de la réaction présentant un aspect métallique est d'abord lavé à l'eau, puis dissous dans 1,000 parties d'eau bouillante; la solution claire est précipitée par de l'acide chlorhydrique et du sel marin. Le produit purifié a donné à l'analyse des chiffres correspondant à la formule brute $C^{33}H^{32}Az^3Cl$, qu'on peut développer de la manière suivante :

$$[(CH^3)^2Az.C^6H^4]^2C\text{-}C^{10}H^6AzH.C^6H^5 \quad (\text{C} \text{—} \text{Cl, liaison}) .$$

La base elle-même se présente sous la forme d'une poudre rouge brique.

Son *sel double de platine* est en cristaux violets, et son *picrate* constitue un précipité floconneux bleu foncé.

La *leucobase* est en flocons bleus, fusibles à 125°; son sel *double de platine* est un précipité cristallin bleu clair, et son *picrate* cristalise en lamelles d'un vert mat.

Bleu Victoria IV. R. — Cette matière colorante se prépare de la même manière que la précédente, au moyen de la *méthylphényl-α-napthylamine*. Elle a pour formule

$$C^{34}H^{34}AzCl = [(CH^3)^2AzC^6H^4]^2C\text{-}C^{10}H^6.AzCH^3.C^6H^5 \quad (\text{C} \text{—} \text{Cl, liaison}) ,$$

et cristallise en petits feuillets à éclat métallique.

La *base* elle-même $C^{34}H^{34}(OH)Az^3$ est en flocons rouges, fusibles à 77°, et la *leucobase*

$$[(CH^3)^2AzC^6H^4]^2CH.C^{10}H^6AzCH^3.C^6H^5,$$

en flocons bleu pâle, fusibles à 87°.

L'acide chlorhydrique concentré décompose, au-dessus de 200°, le bleu Victoria B en chlorure de méthyle, diméthylaniline et en une cétone $C^{23}H^{18}Az^2O$, probablement

$$\begin{array}{l} C^{10}H^6.AzH.C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l} C^6H^4.AzH.C^{10}H^7 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^4AzH^2 \end{array} .$$

Ce composé peu soluble est en flocons jaune pâle, fusibles à 92°; il est doué de propriétés basiques.

Des essais de décomposition par les acides minéraux et les alcalis n'ont pas donné de résultats.

Lorsqu'on distille le bleu Victoria B seul, ou bien avec de la chaux sodée ou de la poudre de zinc, il se forme, comme produit principal, de la diméthylaniline et, comme produit secondaire, de la phényl-α-naphtylamine. F. R.

Purification de l'alcool; E. WALLER (*Chem. news*, t. **61**, p. 53). — Pour purifier l'alcool destiné aux recherches de laboratoire l'auteur emploie le permanganate. Il ajoute à l'alcool à purifier du permanganate pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ait une coloration franche. On laisse reposer pendant quelques heures jusqu'à ce que tout le permanganate soit décomposé et que l'oxyde de manganèse se soit déposé. On ajoute du carbonate de chaux en poudre pour neutraliser les acides formés, et on distille doucement pour concentrer les aldéhydes dans la première portion. On essaye de temps en temps en prenant 10 centimètres cubes d'alcool et 1 centimètre cube de lessive de soude caustique, qui ne doit pas donner de coloration jaune sensible en vingt minutes à une demi-heure, et on ne recueille l'alcool pur que lorsque ce résultat est obtenu.

Suivant l'auteur, on détruit, par l'action du permanganate, le fuseloil et le furfurol. Quand on essaye de purifier l'alcool en le distillant avec un alcali caustique, on semble avoir une formation continue d'une petite quantité d'aldéhyde. X. R.

Réclamation de MM. Vincent et Delachanal, au sujet du dosage de l'acétone contenu dans les méthylènes.

Dans la séance de la Société chimique du 18 janvier 1889, nous avons présenté un vote relatif au dosage de l'acétone, en ajoutant un excès de liqueur d'acide, et dosant l'iode resté libre au moyen de l'hyposulfite de soude.

Dans la séance du 22 février suivant, Messinger a adressé à la Société une réclamation de priorité, et le bulletin n° 9 (T. L. I.) donnait le détail du procédé qu'il avait publié le 28 novembre 1888 à la Société chimique de Berlin.

Nous venons réclamer la priorité du procédé, dont nous avons donné l'ensemble en 1882, qui a été publié dans le rapport sur l'École pratique des Hautes-Études, laboratoire de M. J.-B. Dumas, page 26 (1881-1882), que nous reproduisons ci-dessous :

« MM. Vincent et Delachanal ont étudié un procédé de dosage de l'acétone contenu dans l'alcool méthylique commercial qui permet de déterminer rapidement et avec certitude les moindres proportions de ce produit.

« Leur procédé consiste à traiter l'alcool méthylique à essayer, après dilution par l'eau de façon à faire un volume déterminé, par une solution de soude caustique, puis par une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium. On obtient ainsi de l'iodoforme en quantité correspondante à la proportion d'acétone ; puis on évalue au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude la quantité d'iode qui n'a pas réagi et qu'on remet en liberté par l'acide sulfurique étendu.

« On en déduit la quantité d'iode employée pour la transformation de l'acétone en iodoforme, et conséquemment la proportion d'acétone dans l'alcool méthylique essayé.

« Cette méthode a été vérifiée sur des mélanges synthétiques préparés avec de l'acétone pure, et elle a permis d'évaluer avec exactitude des millièmes d'acétone. »

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 24 4.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 11 AVRIL 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

Est proposé comme membre résidant :

M. JULES FRIBOURG, ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 26, rue des Écoles, présenté par MM. FRIEDEL et GRIMAUX.

M. GENVRESSE a étudié l'éther carbacétique obtenu en 1881 par M. Duisberg en faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique. M. Duisberg en a seulement donné l'analyse et la densité.

Ce corps fond à 17-18° ; il distille de 195 à 197° sous une pression de 37 millimètres.

Le dérivé monobromé fond à 84°. Le dérivé monochloré, obtenu en faisant réagir 1 molécule de chlorure de sulfuryle sur 1 molécule de l'éther, fond à 53°. Le dérivé trichloré ne cristallise pas à —50°; on l'obtient en saturant de chlore l'éther refroidi.

L'éther se combine à la phénylhydrazine pour donner un composé fondant à 124° et distillant de 224 à 226° sous une pression de 30 millimètres.

L'éther, traité par la baryte, donne de l'alcool et un acide bibasique dont la formule brute est $C^6H^8O^4$. Il est isomère de l'acide homomésaconique trouvé par M. Hantzsch ; il en diffère par son point de fusion, qui est 128 au lieu de 147° ; par son sel de baryte, qui cristallise ; par son sel de cuivre qui est soluble. Son éther éthylique bout à 244-245°, comme celui de M. Hantzsch.

M. Genvresse a également obtenu le carbacétate de méthyle, qui cristallise sous forme d'aiguilles fondant à 76° et distillant à 183° sous une pression de 39 millimètres.

M. LINDET présente un échantillon de raffinose extrait d'une mélasse de raffinerie, et indique la méthode qu'il a suivie pour

l'obtenir. Cette méthode repose sur la purification préalable de la mélasse au moyen du sulfate de mercure et de la baryte, et sur la séparation du raffinose et du saccharose, grâce à un jeu de solubilité des deux sucres, dans l'alcool méthylique d'une part, dans l'alcool éthylique de l'autre.

A la suite des observations relatées par M. Gorgeu dans la séance du 7 mars dernier, M. Carnot a cru devoir soumettre à de nouvelles vérifications le procédé qu'il avait précédemment indiqué (*Soc. chim.*, t. 1, p. 279) pour le dosage du manganèse.

Les expériences nouvelles ont confirmé ses premiers résultats : le précipité, obtenu dans les conditions qu'il avait fixées, répond bien à la formule $Mn^6O^{11} = 5MnO^2.MnO$, et le dosage volumétrique par l'acide oxalique titré et le permanganate de potasse donne des résultats satisfaisants, en même temps qu'il est facile et rapide ; mais il importe de faire à froid la précipitation par l'eau oxygénée et l'ammoniaque et de faire bouillir ensuite deux fois avec de l'ammoniaque en excès, afin de se débarrasser complètement de l'eau oxygénée. S'il en restait avec le précipité, elle passerait dans la liqueur acide, et, décomposant une quantité correspondante de permanganate, elle ferait estimer trop bas la quantité d'oxygène disponible et, par conséquent, la quantité de manganèse.

M. Carnot ajoute que la même méthode de précipitation, par l'eau oxygénée et l'ammoniaque, peut servir très commodément pour la séparation et le dosage pondéral du manganèse et des métaux solubles en présence de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux : cuivre, nickel, cobalt, zinc, etc. Il faut seulement avoir soin de répéter la précipitation deux ou trois fois, suivant les quantités relatives du manganèse et des autres métaux. Ceux-ci seront ensuite précipités à l'état de sulfures ; le manganèse sera pesé à l'état de Mn^3O^4 ou à l'état de MnO, après calcination dans l'air ou dans l'hydrogène.

M. Carnot expose un procédé nouveau de séparation du *cobalt* et du *nickel*, fondé sur la transformation du cobalt en sel purpuréo-cobaltique par l'eau oxygénée, puis sur la saturation exacte de l'ammoniaque libre par l'acide azotique et la précipitation par le *molybdate* d'ammoniaque. Le sel purpuréo-cobaltique forme un précipité rose qui fournit une réaction qualitative extrêmement sensible pour des traces de cobalt, et qui permet une séparation exacte du cobalt et des autres métaux, tels que le nickel, le cuivre et le zinc.

M. Ph.-A. Guye communique les premiers résultats de recherches qui tendent à prouver que le pouvoir rotatoire des composés du carbone est en relation avec la position du centre de gravité de la molécule relativement aux six plans primitifs de symétrie du tétraèdre par lequel on représente l'atome de carbone asymétrique. En particulier, lorsqu'on considère les dérivés substitués d'un corps actif, on remarque que le pouvoir rotatoire change de signe toutes les fois que le centre de gravité se déplace d'un côté de l'un des plans de symétrie à l'autre côté de ce plan.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 18. — Dosage de l'acétone dans l'alcool méthylique et les méthylènes de dénaturation; par **M. Léo VIGNON.**

On sait que l'alcool éthylique destiné aux usages industriels est habituellement dénaturé au moyen d'alcool méthylique brut, connu sous le nom de *méthylène.* Ce produit doit satisfaire à certaines conditions. Il doit renfermer notamment de 20 à 25 0/0 d'acétone. Le dosage de l'acétone dans les méthylènes de dénaturation constitue, par suite, un problème dont la solution intéresse l'industrie de la distillation des bois.

Actuellement, on emploie, pour effectuer ce dosage, la méthode de Krämer (1). Elle est fondée sur une réaction découverte par Lieben, d'après laquelle l'alcool méthylique pur ne donne pas d'iodoforme, tandis que l'acétone est susceptible d'en fournir, en présence de l'iode et de la soude caustique. Krämer prescrit de mélanger ensemble 1 centimètre cube du mélange d'alcool méthylique et d'acétone, 10 centimètres cubes de soude binormale, 5 centimètres cubes de solution d'iode binormale. L'iodoforme obtenu est extrait par 10 centimètres cubes d'éther exempt d'alcool, recueilli et pesé après évaporation de l'éther. On calcule la proportion d'acétone, sachant qu'un molécule de ce corps $(CH^3)^2CO$ correspond à 1 molécule d'iodoforme CHI^3.

L'expérience m'a montré que si la méthode de Krämer est applicable au dosage de très petites quantités d'acétone dans l'alcool méthylique, elle ne peut servir à doser l'acétone dans les méthylènes de dénaturation.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 13, p. 1000.

Avec de l'acétone et de l'alcool méthylique purs, j'ai formé un mélange renfermant 21gr,5 d'acétone pour 200 centimètres cubes. En employant la quantité de liqueur d'iode indiquée par Krämer, on obtient un poids d'iodoforme qui n'est nullement en rapport avec la quantité d'acétone contenue dans le mélange.

C'est ainsi que l'on trouve

				Acétone en grammes pour 100 centimètres cubes.	
Opération.	Mélange.	NaOH bin.	I bin.	Trouvé.	Théorie.
I	1cc	10cc	5cc	5.94	21.5

Mais si l'on augmente la proportion d'iode, la quantité d'acétone trouvée croît jusqu'à une certaine limite très voisine de la théorie.

				Acétone en grammes pour 100 centimètres cubes.	
Opérations.	Mélange.	NaOH bin.	I bin.	Trouvé.	Théorie.
II	1cc	10cc	10cc	12.89	21.5
III.........	1	20	15	13.93	
IV.........	1	25	20	21.24	
V..........	1	30	25	21.33	
VI.........	1	30	30	21.33	

Pour transformer en iodoforme 0gr,215 d'acétone, il a donc fallu employer :

$$25 \times 0,254 = 6^{gr},35 \text{ d'iode,}$$

ou, pour 1 molécule d'acétone (58), 13,5 atomes d'iode (127).

D'après la théorie admise, 6 atomes d'iode devraient fournir 1 molécule d'iodoforme avec 1 molécule d'acétone. Les expériences qui viennent d'être relatées montrent que cette interprétation n'est pas exacte.

De plus, si l'on fait varier les conditions de la réaction, si par exemple on intervertit l'ordre des réactifs employés, on obtient des résultats absolument différents les uns des autres.

Avec un mélange d'acétone et d'alcool méthylique purs, renfermant 16gr,2 d'acétone pour 100 centimètres cubes, on a obtenu les résultats suivants (les réactifs sont mélangés dans l'ordre indiqué par le tableau) :

				Acétone en grammes pour 100cc.	
Expériences.				Trouvé.	Théorie.
I	30cc NaOH bin.	1cc mélange	30cc I bin.	15.80	16.20
II.....	1 mélange	30 NaOH bin.	30 I bin.	7.51	
III....	30 I bin.	30 NaOH bin.	1cc mélange	1.08	

C'est qu'en réalité, dans la réaction de Lieben appliquée au mélange d'acétone et d'alcool méthylique, il se produit deux réactions distinctes (*a*) et (*b*) :

(*a*) $6I + 6NaOH = Na5I + NaIO^3 + 3H^2O$,

(*b*) $(CH^3)^2CO + 6I + 4NaOH = CH^3.COONa + CHI^3 + 3NaI + 3H^2O$.

Suivant les conditions de l'expérience, la réaction (*a*) prédomine plus ou moins. En se plaçant dans le cas le plus favorable, si l'iode n'est pas en très grand excès, on obtient des poids d'iodoforme qui ne correspondent pas à l'acétone existant dans le mélange.

Une autre cause d'erreur doit être signalée, c'est celle qui résulte de la volatilisation de l'iodoforme pendant l'évaporation de la solution éthérée. C'est ainsi qu'en pesant, à différents intervalles, un verre de montre contenant l'iodoforme obtenu avec un mélange d'acétone et d'alcool méthylique, on a trouvé :

	Acétone en grammes pour 100 centimètres cubes.	
	Trouvé.	Théorie.
Après 2 heures de dessiccation dans le vide.	15.77	16.20
Après 17 heures — — .	11.85	

Partant de ces expériences, on peut formuler ainsi les règles qui doivent être appliquées au dosage de l'acétone dans les méthylènes, par la réaction de Lieben.

On dissoudra 5 centimètres cubes du méthylène à examiner dans un volume d'eau distillée suffisant pour former un volume total de 250 centimètres cubes.

Puis on placera dans une éprouvette à pied de 100 centimètres cubes, graduée en centimètres cubes, bouchée à l'émeri :

10 centimètres cubes de soude binormale ($2NaOH +$ eau $= 1^{lit}$).

5 centimètres cubes du mélange d'eau et de méthylène (correspondant à $0^{cc},1$ de méthylène); après avoir agité, on introduira dans le flacon :

5 centimètres cubes d'iode binormal

$$(254^{gr}\ I + 332^{gr}\ KI + \text{eau} = 1^{lit}).$$

Le mélange sera agité immédiatement, l'iodoforme se précipitera en gros flocons jaune soufre ; on traitera le mélange par 10 centimètres cubes d'éther exempt d'alcool (1) ; puis le volume V

(1) L'éther commercial à 65° suffit.

de cet éther sera noté ; on en prélèvera 5 centimètres cubes qui seront évaporés dans le vide, en laissant l'iodoforme comme résidu. La pesée d'iodoforme doit s'effectuer le plus rapidement possible (au bout d'une heure au plus). Soit p le poids de l'iodoforme, le poids x d'acétone contenu dans 100 centimètres cubes du mélange sera, en grammes :

$$x = \frac{1000\,p.V.58}{5 \times 394} = p.V. \times 29.44.$$

La méthode n'est applicable, suivant les indications de Lieben, qu'aux méthylènes qui ne renferment ni aldéhyde, ni alcool éthylique, et en général aucune substance, autre que l'acétone, capable de fournir de l'iodoforme.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 49. — Sur l'acide oxytétrique ; par M. Ch. CLOËZ.

Il y a dix ans environ, M. Demarçay [*Ann. Chim. Phys.* (5), t. **20**, p. 433], en traitant par la potasse alcoolique les produits résultant de l'action du brome sur l'éther méthylacétylacétique, obtint deux acides très remarquables qu'il crut dérivés d'un noyau en C^4 et qu'il nomma pour cette raison acides *tétrique* et *oxytétrique*. Ce dernier était représenté par la formule

$$(C^4H^4O^3)^3H^2O = C^{12}H^{14}O^{10}.$$

Cette formule parut peu vraisemblable (Beilstein Handbuch, 2e éd., t. **1**, p. 561). J'ai repris l'étude de cet acide dans le but d'établir d'abord sa composition exacte, puis sa constitution.

J'ai préparé d'abord l'acide oxytétrique en suivant exactement la méthode indiquée par M. Demarçay ; mais ayant remarqué et soigneusement vérifié qu'à aucun moment de la réaction il ne se dégageait d'acide carbonique, j'ai pensé que la formation d'une acétone dibromée était complètement improbable, et que par suite il était inutile de laisser reposer le produit bromé pendant cinq heures avant de le traiter par la potasse alcoolique.

J'ai recommencé l'expérience en traitant lentement l'éther méthylacétylacétique par la quantité théorique de brome, en présence de quelques centimètres cubes d'eau destinés à modérer la réaction. Aussitôt les dernières gouttes de brome ajoutées, le produit homogène, peu coloré, mais fumant énergiquement à l'air, est projeté dans une grande quantité d'eau et lavé par décantation, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres au tournesol ; on fait alors tomber l'éther méthylacétylacétique

dibromé dans de la potasse alcoolique très concentrée, en refroidissant simplement par des affusions d'eau froide.

La solution alcaline est ensuite étendue d'eau, concentrée à feu nu, de manière à chasser tout l'alcool, puis traitée par un grand excès d'acide sulfurique. On agite alors avec de l'éther, et, par évaporation de ce liquide, on obtient un corps bien cristallisé que toutes ses propriétés identifient avec l'acide oxytétrique.

De cette expérience, on peut conclure que l'éther méthylacétylacétique dibromé se transforme directement en acide oxytétrique, sous l'action de la potasse alcoolique. Plus tard, j'ai constaté que la potasse en solution méthylique, que la potasse aqueuse, que l'eau de baryte même, pouvaient remplacer la potasse alcoolique. Avec tous ces réactifs, les rendements sont égaux, l'acide obtenu est toujours le même. La préparation de ce corps se fera donc de la façon suivante :

On dispose deux fioles à fond plat contenant chacune $72^{gr} = 1/2$ mol. d'éther méthylacétylacétique et 30 grammes d'eau, et, dans chaque matras, on verse, par petites portions et en agitant constamment, 165 grammes de brome (théorie, 160 gr.).

Après la dernière addition de brome, on verse le contenu des deux matras dans une grande quantité d'eau, et l'on obtient ainsi, après lavage et décantation, 290 grammes environ d'une huile lourde, que l'on fait tomber peu à peu dans une solution de 200 grammes de potasse dans 300 centimètres cubes d'eau.

On étend ensuite d'une certaine quantité d'eau, de façon à dissoudre tous les sels alcalins, et l'on porte à l'ébullition pour chasser l'alcool qui a pris naissance par suite de la saponification du groupe $\overset{|}{C}O.OC^2H^5$ de l'éther méthylacétylacétique; on traite alors par l'acide sulfurique au 1/5, et l'on épuise le liquide acide par de l'éther privé d'alcool. L'éther abandonne par évaporation une masse cristalline et ambrée, formée en majeure partie d'acide oxytétrique. Pour purifier cet acide, on le lave simplement au chloroforme, et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante, en présence de noir animal.

Par cette méthode, on obtient de suite un produit incolore, fusible à 201-202°. Le rendement est de 30 grammes d'acide pour $144^{gr} = 1$ mol. d'éther méthylacétylacétique.

L'éther méthylacétylacétique dibromé, chauffé au réfrigérant ascendant avec 30 fois son poids d'eau, se saponifie très aisement ; mais, sous l'action de l'acide bromhydrique, dont la proportion va sans cesse en augmentant, il se forme une assez grande quantité

de produits noirs et insolubles. Il n'en est plus de même si l'on opère en présence de carbonate de baryum, qui neutralise l'acide bromhydrique au fur et à mesure de sa production. Dans ces conditions, on obtient encore de l'acide oxytétrique, mais cet acide n'est qu'un produit secondaire ; il est accompagné d'un autre corps soluble dans le chloroforme, et sur lequel nous reviendrons plus bas.

Les analyses de l'acide oxytétrique conduisent aux résultats suivants :

I.	Matière	0,3595
	CO^2	0,6143
	H^2O	0,1561
II.	Matière	0,3732
	CO^2	0,6324
	H^2O	0,1661
III.	Matière	0,3198
	CO^2	0,5472
	H^2O	0,1397
IV.	Matière	0,3467
	CO^2	0,5866
	H^2O	0,1438
V.	Matière	0,3522
	CO^2	0,5976
	H^2O	0,1515

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	46.59	46.21	46.63	46.13	46.26
H	4.82	4.92	4.85	4.61	4.77

I et II, acide préparé par la potasse alcoolique ; III, par la potasse aqueuse ; IV et V, par l'eau et le carbonate de baryum ; tous ces acides fondent à 201-202°.

L'acide oxytétrique doit être représenté par la formule $C^5H^6O^4$, qui exige :

C	46.15
H	4.61

Sa formation peut s'expliquer par les deux réactions :

$$CH^3\text{-}CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{\underset{|}{CH}}\text{-}COOC^2H^5 + 2Br^2 = C^5H^3Br^2O^3(C^2H^5) + 2HBr,$$

$$C^5H^3Br^2O^3(C^2H^5) + 2H^2O = C^2H^6O + C^5H^6O^4 + 2HBr.$$

Éthers de l'acide oxytétrique. — Nous avons vu plus haut que,

dans l'action de l'eau et du carbonate de baryum sur l'éther méthylacétylacétique dibromé, on obtenait, outre l'acide oxytétrique, un second composé soluble dans le chloroforme.

Par évaporation de ce liquide, on isole une masse cristalline baignée d'une huile brunâtre. En abandonnant le tout sur une plaque de porcelaine dégourdie, on obtient de jolis prismes incolores, fusibles à 67-68°, possédant une réaction nettement acide et répondant à la formule $C^7H^{10}O^4$.

I.	Matière	0,2563
	CO^2	0,5014
	H^2O	0,1540
II.	Matière	0,2435
	CO^2	0,4767
	H^2O	0,1463

	I.	II.	Calculé. pour $C^7H^{10}O^4$.
C	53.35	53.38	53.16
H	6.67	6.68	6.26

Le sel d'argent donne les résultats suivants :

Matière	0,219
Ag	0,089

		Calculé pour $C^7H^9AgO^4$.
Ag	40.63	40.75

La formule $C^7H^{10}O^4$ est celle d'un éther monoéthylique de l'acide oxytétrique, et, de fait, si l'on traite ce corps par un excès de potasse, il se décompose très rapidement, et, par addition d'acide sulfurique, on n'isole plus le corps primitif, mais bien de l'acide oxytétrique fusible à 201-202°.

Comme l'action de l'eau sur l'éther méthylacétylacétique dibromé n'a pu amener de changements dans les liaisons des atomes de carbone, nous voyons que le dérivé $C^7H^6O^4$ doit forcément contenir :

```
||| ||  |
 C - C - C-COOC²H⁵,
         |
        ≡C
```

ce qui nous donne un premier aperçu de la constitution de l'acide oxytétrique.

J'ai essayé de reproduire ce premier éther en traitant par l'acide chlorhydrique gazeux un mélange d'alcool absolu et d'acide oxyté-

trique. Après saturation, on chauffe pendant deux ou trois heures au réfrigérant ascendant, puis on distille la majeure partie de l'alcool. Le résidu est projeté dans l'eau ; il se précipite ainsi des gouttelettes huileuses plus denses que l'eau et que l'on rassemble par le chloroforme. Ce liquide est séché, puis distillé au bain-marie. Le résidu, soumis à la distillation, passe totalement entre 224 et 226° ; c'est un liquide incolore et neutre, d'odeur assez agréable, et qui répond à la formule $C^9H^{14}O^4$ d'un dérivé diéthylique de l'acide oxytétrique :

Matière	0,3359
CO^2	0,7086
H^2O	0,2230

		Calculé pour $C^9H^{14}O^4$.
C	57.52	58.06
H	7.38	7.52

Ce corps, traité par l'ammoniaque alcoolique, donne un éther amidé fusible à 69° ; l'ammoniaque aqueuse donne l'amide fusible à 177°.

N° 50. — Identité de l'acide oxytétrique et de l'acide mésaconique ; par M. Ch. CLOËZ.

Le travail précédent était complètement terminé et déjà publié en partie (*C. R.*, t. **110**, p. 583) lorsque j'ai eu connaissance d'un mémoire qui m'avait totalement échappé dans mes recherches bibliographiques.

Ce mémoire de Gorbow [*Journ. de la Soc. chim. et phys. russe*, 1887 (1), 605] a paru en extraits dans les *Ber. d. deutsch. ch. Ges.*, t. **21**, p. 180, *refer*. L'auteur commence par rappeler que Beilstein, dans son dictionnaire, a émis l'hypothèse que l'acide oxytétrique et ses homologues devaient répondre à la formule générale $C^nH^{2n-4}O^4$ puisque l'acide tétrique était $C^nH^{2n-4}O^3$. Quoique les analyses de M. Demarçay, les seules connues alors, ne concordent nullement avec ces formules, Gorbow, après avoir comparé les propriétés des acides mésaconique et oxytétrique données par les auteurs, admit l'identité de ces acides; mais il ne fit pas de nouvelles recherches pour prouver que l'acide oxytétrique était bien $C^5H^6O^4$.

Ce qui donne un grand poids à l'opinion de Gorbow, c'est que tous les produits nommés acides hydroxytétrique, hydroxypentique, hydroxyhéxique, etc., présentent des propriétés qui concordent avec celles des acides méthyl-, éthyl-, propylsucciniques, et

l'on sait que le premier de ces acides s'obtient par hydrogénation de l'acide mésaconique.

Or, par de nombreuses analyses, faites sur l'acide ou sur ses éthers, j'ai démontré que l'acide oxytétrique était bien $C^5H^6O^4$; mais comme certaines propriétés physiques ou chimiques de cet acide ne me semblaient nullement concorder avec celles de l'acide mésaconique, j'ai préparé une certaine quantité de ce dernier corps et je l'ai soigneusement comparé à l'acide oxytétrique.

Les points de fusion de ces deux acides se confondent (ac. oxyt. 201-202°, ac. més. 202°), leur solubilité dans l'eau est la même (100 grammes d'eau à 18° dissolvent 2gr,9 ac. oxyt. et 2gr,8 ac. mésa.), tous deux se volatilisent *sans décomposition* (1).

Pour les propriétés chimiques, on trouve la même identité : les deux acides, traités par quelques gouttes de chlorure ferrique, donnent à chaud une masse brune et gélatineuse ; traités par le brome à 100°, ils donnent tous deux le même corps bien cristallisé, fusible à 170-171° (acide mésadibromopyrotartique) (2). Soumis enfin à l'action du chlorure d'acétyle, ils donnent des produits identiques.

Tous ces faits réunis ne doivent plus laisser subsister aucun doute : l'acide oxytétrique est identique à l'acide mésaconique

$$CO^2H-CH=\underset{\displaystyle CH^3}{\overset{}{C}}-CO^2H.$$

Comment cet acide a-t-il pu prendre naissance? La seule explication que j'aie trouvée ne me satisfait pas entièrement.

Dans l'action du brome sur l'éther méthylacétylacétique, on obtiendrait le dérivé

$$CHBr^2.CO.\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}H-COOC^2H^5,$$

que la potasse saponifierait en donnant

$$COH-CO-\overset{\displaystyle CH^3}{\overset{|}{C}}H-COOH.$$

(1) L'acide oxytétrique fond à 203-204° ; quand on le chauffe davantage il brunit lentement et finit par bouillir en se décomposant vers 270-280°. On voit se condenser dans le récipient de l'eau et une huile jaunâtre. (Demarcay, *Ann. chim. phys.*, 1880.)

(2) L'acide oxytétrique additionne le brome en présence de l'eau et à l'aide d'une douce chaleur ; le composé formé n'a été obtenu qu'à l'état de sirop. (*Loc. cit.*)

Un tel corps, comme M. Grimaux l'a montré, se transforme de suite en

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\quad CH^3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ COOH\text{-}CHOH\text{-}CH\text{-}COOH. \end{array}$$

Cet acide, en perdant 1 molécule d'eau, donnerait l'acide mésaconique :

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad CH^3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ COOH\text{-}CH{=}C\text{-}COOH. \end{array}$$

L'acide intermédiaire est connu : c'est l'acide citramalique. Cet acide ne se décompose qu'à 130°, et donne non pas de l'acide mésaconique, mais de l'acide citraconique.

Or, j'ai démontré que, sous l'action de l'eau et du carbonate de baryum, on transformait l'éther méthylacétylacétique dibromé en acide oxytétrique. On ne peut admettre qu'il s'est alors formé de l'acide citramalique, car dans les conditions où je me suis placé cet acide serait resté inaltéré et ne se serait certainement pas transformé en acide mésaconique par perte d'eau.

De plus, on n'a pu obtenir jusqu'ici d'acide analogue à l'acide oxytétrique et dérivant de l'éther acétylacétique non substitué. Si l'interprétation précédente est exacte, on devrait obtenir l'acide

$$COOH\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH,$$

c'est-à-dire, très probablement, l'acide fumarique.

En résumé, pour que la genèse de l'acide oxytétrique, telle que je l'ai admise plus haut, soit acceptable, il faut démontrer :

1° Par l'action de la phénylhydrazine, par exemple, que l'éther méthylacétylacétique dibromé renferme $CHBr^2$;

2° Que l'on peut obtenir des corps analogues à l'acide oxytétrique sans employer les éthers acétylacétiques substitués, et que l'éther acétylacétique dibromé donne, sous l'action des alcalis, un acide identique ou isomérique avec l'acide fumarique;

3° Qu'il se forme un acide $\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\quad R \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ COOH\text{-}CHOH\text{-}CH... \end{array}$ intermédiaire. Cet acide devra être le produit définitif, si l'on choisit l'éther acétylacétique substitué de façon que l'élimination d'eau soit impossible. C'est ainsi que l'éther

$$\begin{array}{c} \qquad\quad CH^3 \\ \qquad\quad | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}COOC^2H^5, \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH^3 \end{array}$$

levra donner l'acide

$$COOH\text{-}CHOH\text{-}\overset{\displaystyle CH^3}{\underset{\displaystyle CH^3}{C}}\text{-}COOH$$ (1).

N° 51. — Sur le dosage de l'acide chlorhydrique dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine; par M. J.-A. MULLER.

M. E. Léger a montré (*Journ. Pharm. et Ch.*, 5e série, t. 11, p. 425) qu'on pouvait titrer les acides des sels de la plupart des alcaloïdes naturels, en se servant, comme indicateur, de la teinture de phénolphtaléine qui ne rougit pas en présence de ces alcaloïdes libres.

Or, j'ai trouvé que l'hydroxylamine était dans le même cas, c'est-à-dire qu'en se servant de phénolphtaléine comme indicateur on peut titrer, à l'aide d'une solution de soude *bien exempte de carbonate,* l'acide chlorhydrique d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, comme s'il s'agissait d'une solution aqueuse de cet acide.

Voici du reste une expérience quantitative faite à ce sujet : 5 centimètres cubes d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, additionnés de quelques gouttes de teinture de phénolphtaléine, ont exigé 14cc,86 de la solution demi-normale de soude pour fournir un liquide à peine coloré en rose très faible ; à 14cc,94, la teinte était d'un rouge net ; il faut prendre le premier de ces deux nombres comme représentant le *point neutre*, soit 14cc,86, correspondant à 0gr,2706 HCl. Dans les mêmes conditions, le dosage par le nitrate d'argent m'a donné 0gr,2700 HCl.

J'ai trouvé également que la pyridine, les picolines et lutidines commerciales se comportaient comme des corps neutres, ou sensiblement, vis-à-vis de la phénolphtaléine ; il est donc très probable que les acides des sels de ces alcaloïdes peuvent être titrés comme l'acide chlorhydrique du chlorhydrate d'hydroxylamine. On sait d'ailleurs que les solutions alcooliques d'ammoniaque, de triéthylamine, d'aniline, d'ortho- et de paratoluidine ne donnent pas non plus de coloration rouge avec la teinture de phénolphtaléine.

Le titrage de l'acide chlorhydrique dans une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, dont il vient d'être question, permet de

(1) Toutes ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Grimaux à l'École polytechnique.

déterminer rapidement la quantité de soude qu'il faut ajouter à une solution de ce sel quand il s'agit de préparer une aldoxime par le procédé de V. Meyer, ou bien une acétoxime.

N° 52. — Action de l'eau oxygénée sur les composés oxygénés du manganèse; par M. A. GORGEU.

PREMIÈRE PARTIE. — *Action sur les oxydes de manganèse.*

L'action de l'eau oxygénée sur les oxydes de manganèse ne paraît avoir été, jusqu'à présent, que l'objet d'un examen superficiel. Les faits connus à ce sujet peuvent être résumés en peu de mots : l'eau oxygénée, au contact du bioxyde de manganèse, est décomposée en eau et en oxygène, qui se dégage ; le bioxyde ne subit aucune altération et peut servir à une décomposition indéfinie de l'eau oxygénée.

Les faits, qu'une étude attentive m'a permis de constater, ne sont pas toujours d'accord avec ces conclusions.

Au contact du bioxyde de manganèse anhydre, pur et cristallisé, obtenu par la décomposition lente de l'azotate de manganèse, opérée de 158 à 170°, le dédoublement de l'eau oxygénée en eau et en oxygène s'opère assez rapidement, mais pas d'une manière instantanée. Quant à l'action subie par le bioxyde, elle varie suivant que l'eau oxygénée est légèrement alcaline ou plus ou moins acide.

Dans tous les cas, lorsqu'on fait agir 1 gramme de bioxyde anhydre, finement pulvérisé, sur un ou plusieurs équivalents d'eau oxygénée, la décomposition complète de celle-ci exige environ une heure.

Le bioxyde anhydre, après avoir décomposé 2 à 3 équivalents d'eau oxygénée contenant un très léger excès de baryte, n'a subi aucune altération dans ses états d'hydratation et d'oxydation. Le bioxyde employé contenait 1 centième d'eau, et, ramené à l'état anhydre, 18,07 centièmes d'oxygène, correspondant à 98,5 centièmes de bioxyde pur ; après son action sur l'eau oxygénée, on y a trouvé 1,4 0/0 d'eau et 18 centièmes d'oxygène.

L'altération de ce même bioxyde en présence d'eaux oxygénées acides devient sensible, et d'autant plus que le degré d'acidité de ces eaux est plus prononcé.

L'expérience prouve, en effet, qu'après avoir dédoublé 2 à 3 équivalents d'eaux oxygénées renfermant, l'une 0,05 centièmes, l'autre 0,2 d'acide sulfurique libre, la proportion d'eau restant dans les suroxydes, séchés dans les mêmes conditions que le précédent, s'est

élevée à 2,3 centièmes, et que celles de l'oxygène se sont, au contraire, abaissées à 17,8 et 17,3 0/0 du poids des bioxydes ramenés à l'état anhydre. Ces quantités d'oxygène prouvent que la proportion de bioxyde pur, qui était de 98,5 centièmes dans l'oxyde cristallisé primitif, est descendue à 97 centièmes par l'effet de l'eau oxygénée renfermant 0,05 0/0 d'acide, et à 94,4 centièmes par l'effet de celle qui en contenait quatre fois plus.

Si l'on remplace le bioxyde anhydre par le bioxyde hydraté préparé à froid, celui qui représente l'acide manganeux sous sa forme la plus active, on observe deux faits caractéristiques de son action sur l'eau oxygénée : il la décompose instantanément et il subit lui-même une altération profonde et croissant avec les proportions d'eau oxygénée employées.

Pour constater ces faits, on a pris pour point de départ l'acide manganeux résultant de l'action à froid d'une solution d'azotate manganeux étendue et acidulée de 10 centièmes d'acide azotique sur un excès de solution aqueuse de permanganate potassique, additionnée de la même proportion d'acide. Le suroxyde lavé, desséché à 100°, puis exposé à l'air jusqu'à ce qu'il ne changeât plus de poids, a présenté la composition suivante :

O	13.51
MnO	61.93
KO	0.53
HO (par diff.)	24.03

Ces chiffres prouvent qu'abstraction faite de l'eau et de la potasse, le suroxyde ainsi préparé contenait 17,90 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde, ou, en d'autres termes, 97,5 0/0 d'acide manganeux pur et 2,5 de protoxyde de manganèse.

Afin de constater, sur le bioxyde hydraté, l'action d'une quantité croissante d'eau oxygénée légèrement alcalinisée par de la baryte et renfermant 4 à 5 volumes d'oxygène, on a opéré de la manière suivante :

Sur 3 grammes de ce bioxyde non desséché, c'est-à-dire encore au sein de sa dernière eau de lavage, on a versé peu à peu, en agitant toujours, un équivalent d'eau oxygénée; après cette première action, on a mis à part un tiers du mélange, afin d'analyser l'oxyde mis ainsi de côté ; sur les 2 grammes de suroxyde restants, on a fait agir un second équivalent d'eau oxygénée et recueilli séparément le suroxyde de la moitié du mélange ; enfin, sur le dernier gramme de bioxyde, on a versé un troisième équivalent d'eau oxygénée.

Ces trois suroxydes, lavés et séchés dans les mêmes conditions que l'acide manganeux primitif, ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	HO^2.	$2HO^2$.	$3HO^2$.
O	11.20	10.88	10.56
MnO	70.00	70.58	71.24
HO (par diff.)	18.80	18.54	18.20
	100.00	100.00	100.00
O dans les suroxydes anhydres.	13.78	13.36	12.93

Dans tous ces oxydes, l'état d'hydratation a donc été modifié très notablement. Quant aux proportions d'oxygène que renferment les suroxydes altérés, ramenés à l'état anhydre, elles prouvent que les proportions de bioxyde pur se sont abaissées de 97,5 centièmes à 75,1, 72,8, 70,5, après l'action de 1, 2 et 3 équivalents d'eau oxygénée.

Dans ces trois expériences, la décomposition de l'eau oxygénée a dû être instantanée ; on n'en a pas retrouvé dans les eaux-mères séparées, par filtration, des précipités immédiatement après les premières agitations.

On peut déjà tirer de ces faits la conclusion pratique suivante : puisque le bioxyde anhydre est déjà notablement décomposé par l'eau oxygénée acide et que le bioxyde hydraté l'est toujours très fortement, même au contact d'une eau oxygénée légèrement alcaline, on devra éviter, pour l'analyse de l'eau oxygénée, l'emploi des bioxydes hydratés et craindre des erreurs sensibles avec les bioxydes anhydres, du moins lorsque l'eau oxygénée est acide.

En présence de cette décomposition de l'acide manganeux croissant avec la proportion d'eau oxygénée employée, mais devenant de plus en plus faible à mesure que le suroxyde pris pour point de départ est moins oxygéné, il y avait lieu de rechercher s'il existait un degré d'oxydation du manganèse sur lequel l'action décomposante de l'eau oxygénée devînt nulle.

Afin de procéder à cette recherche, on a soumis à l'action de l'eau oxygénée, toujours à peu près la même, les suroxydes suivants, de plus en plus pauvres en oxygène :

Le premier, supposé anhydre, renfermait 11,02 centièmes d'oxygène avant, et 10,37 après l'action de l'eau oxygénée.

Deux autres, contenant 9,62 et 8,03 0/0 d'oxygène avant l'action

du même réactif, n'en contenaient plus, après, que 9,10 et 7,80. Tous ces suroxydes ont décomposé à peu près instantanément l'eau oxygénée.

Il n'en a plus été de même lorsque l'on a opéré avec le suroxyde à 7 centièmes d'oxygène, le manganite hydraté $MnO^2.2MnO$, obtenu en agitant pendant quinze jours à l'air le protoxyde hydraté encore en suspension dans son eau-mère. Ce suroxyde décompose encore l'eau oxygénée, plus lentement que les précédents ; mais il n'éprouve aucune altération dans sa couleur, jaune amadou, et dans sa composition, ainsi que le prouvent les chiffres suivants, fournis par l'analyse de ce suroxyde avant et après l'action de l'eau oxygénée :

	Avant.	Après.
O	7.13	7.10
MnO	88.79	88.31
HO (par diff.)	4.08	4.59
	100.00	100.00
O dans les suroxydes anhydres..	7.43	7.44

L'action réductrice de l'eau oxygénée ne s'exerçant que sur les composés oxydés du manganèse supérieur au manganite neutre, il était naturel de penser que si l'eau oxygénée oxydait le protoxyde de ce métal, le produit de cette action ne devait pas dépasser le suroxyde $MnO^2.2MnO$ ou (Mn^3O^4), au delà duquel apparait l'action réductrice de l'eau oxygénée.

L'expérience n'a pas confirmé cette prévision.

Dans quatre expériences, où l'on a mis le protoxyde hydraté en présence d'un excès d'eau oxygénée, on a vu constamment l'oxydation atteindre et quelquefois dépasser notablement le suroxyde Mn^2O^3 à 10,10 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde.

Dans une première expérience (A), on avait opéré sur du protoxyde précipité par la soude au sein du chlorure manganeux, et versé sur ce composé 2 équivalents d'eau oxygénée ; dans les trois autres expériences, c'est à l'aide d'un mélange de chlorure de manganèse acide et additionné de 1 équivalent 1/3 d'eau oxygénée que l'on a effectué la précipitation du protoxyde au moyen de l'ammoniaque employée en excès, soit en opérant en liqueurs concentrées (B), soit en liqueurs dix fois plus étendues (C), soit enfin en opérant comme pour le suroxyde C, mais en versant encore sur le précipité, une fois formé, un nouvel équivalent d'eau oxygénée. Dans tous les cas, la décomposition de l'eau oxygénée a été complète et très rapide.

L'analyse des suroxydes obtenus, tous de couleur brun foncé, a donné les résultats suivants :

	A.	B.	C.	D.
O	8.45	10.15	9.80	9.23
MnO	74.26	83.65	76.74	75.54
HO (par diff.)	17.29	6.20	13.46	15.23
	100.00	100.00	100.00	100.00
O dans suroxydes anhydres	10.27	10.82	11.32	10.88

Cette oxydation de protoxyde du manganèse hydraté est-elle bien due à l'action de l'eau oxygénée ? Ne devrait-elle pas être plutôt attribuée à l'oxygène « naissant », résultat de sa décomposition ?

J'ai constaté à plusieurs reprises que le protoxyde de manganèse anhydre et le carbonate manganeux précipité n'étaient pas oxydés lorsqu'on les mettait en contact avec des eaux oxygénées renfermant 1 à 6 volumes d'oxygène. D'autre part (1), je crois avoir démontré que le composé $MnO^2.2MnO$ s'oxydait lentement au contact de l'air ou de l'eau aérée et tendait à atteindre le manganite $MnO^2.MnO$. Enfin, on sait que l'eau oxygénée en présence d'un excès de base énergique se décompose beaucoup plus rapidement que dans un milieu neutre ou acide.

Dans l'expérience où l'on fait agir l'eau oxygénée sur le protoxyde de manganèse précipité, il y a dans l'énergie basique de cet oxyde l'élément de la décomposition initiale de l'eau oxygénée, élément auquel vient bientôt s'en ajouter un autre bien plus actif, je veux dire le suroxyde de manganèse produit sous l'influence de l'oxygène dégagé en premier lieu. Quant au degré d'oxydation du suroxyde qui prend naissance, s'il dépasse celui auquel le protoxyde hydraté arrive naturellement au contact de l'air, ne peut-il être considéré comme dû à « l'état naissant » du gaz oxydant avec lequel il se trouve en contact ?

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. 2, p. 614.

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Préparation du chlore par l'appareil de Kipp. Préparation du bioxyde d'azote; J. THIELE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 239). — M. Cl. Winkler a proposé de préparer le chlore par l'action de HCl sur le chlorure de chaux, réaction qui s'effectue à froid et à volonté en employant l'appareil de Kipp ou un appareil analogue. Le chlorure de chaux est, à cet effet, façonné en cubes avec du plâtre pour lui donner de la consistance. Mais le plâtre qui se sépare dans la réaction obstruant facilement le tube de l'appareil, l'auteur le supprime, et comprime le chlorure de chaux seul, à l'aide d'une presse, en un gâteau qu'on partage ensuite facilement. L'acide chlorhydrique qui convient le mieux est celui à 24 0/0 de HCl.

Le même auteur décrit une disposition permettant à volonté de dégager un gaz d'un liquide. Un flacon à trois tubulures porte un tube de dégagement à robinet, un tube à brome plongeant jusqu'au fond du flacon sous une couche de mercure, et un tube de sûreté. Il utilise, par exemple, cet appareil pour préparer le bioxyde d'*azote*. On introduit une solution de sulfate ou de chlorure ferreux dans le flacon et une solution concentrée de nitrite alcalin dans le tube à brome. Tant que le robinet du tube de dégagement est fermé, les deux liquides restent séparés par la couche de mercure, et la réaction ne s'établit que lorsqu'on ouvre ce robinet, pour ne pas tarder à s'arrêter après la fermeture. ED. W.

Dégagement d'oxygène dans l'appareil de Kipp; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 246). — Cette préparation repose sur l'action de l'eau oxygénée sur le chlorure de chaux

$$CaOCl^2 + H^2O^2 = CaCl^2 + H^2O + O^2.$$

Le chlorure de chaux est employé en fragments comprimés, et l'eau oxygénée est acidulée d'acide chlorhydrique ou nitrique pour neutraliser la chaux accompagnant le chlorure. ED. W.

Détermination de la densité de vapeur du pentachlorure d'antimoine sous pression réduite; R. ANSCHÜTZ et N. P. EVANS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**. p. 95-105). — Les auteurs ont renouvelé les tentatives pour cette détermination (*Bull.*, t. **49**, p. 625). Ils décrivent d'abord l'appareil employé, ce qui ne peut se faire sans figure à l'appui, puis l'expérience réalisée. Le perchlorure bouillait à 68° sous une pression de 14 millimètres; les expériences ont été faites sous des pressions de 53 à 57 millimètres dans la vapeur de naphtaline, soit à 218°, et les densités trouvées dans quatre expériences ont été de 9,70 à 10,37; la densité théorique est 10,33. Malgré cet accord, les auteurs ne regardent pas la question comme résolue, en raison des objections qu'ils font valoir eux-mêmes, et pour lesquelles nous renvoyons à l'original. ED. W.

Sur la structure de l'hydroxylamine et de quelques-uns de ses dérivés amidiques; W. LOSSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 170 à 240). — Ce mémoire fait suite à celui publié par l'auteur en 1877 (*Bull.*, t. **29**, p. 172), dans lequel la différence de fonction des divers atomes d'hydrogène de l'hydroxylamine est établie par l'étude des dérivés benzanishydroxamiques. Il a montré plus tard que l'action des chlorures d'acides et des éthers sur l'hydroxylamine n'est pas la même que sur l'ammoniaque (*Bull.*, t. **41**, p. 65), et que la structure des dérivés hydroxylamiques métamères se conçoit aisément si l'on envisage l'acide benzhydroxamique comme une combinaison benzénylique $C^6H^5.C(OH):AzOH$.

Cette manière de voir a trouvé un appui dans les travaux de Wallach, Pinner et autres, tandis que MM. Tiemann et Krüger (*Bull.*, t. **45**, p. 821) ont cherché à établir que la formule de l'acide benzhydroxamique est $C^6H^5.CO.Az(OH)H$, opinion que l'auteur a combattue (*Bull.*, t. **45**, p. 824).

STRUCTURE DES ACIDES HYDROXAMIQUES. — *Acide benzhydroxamique et dérivés éthylés.* — La substitution d'un radical alcoolique ou acide porte toujours en premier lieu sur l'hydroxyle uni directement à l'azote. C'est ainsi que l'iodure d'éthyle fournit le *benzhydroxamate d'éthyle* $C^6H^5C(OH)AzOC^2H^5$, que les acides étendus dédoublent en *éthoxylamine* $H^2AzOC^2H^5$ et acide benzoïque. L'isomère, l'acide benzhydroxamique $C^6H^5C(OC^2H^5).AzOH$ ne s'obtient que par une voie détournée : action de C^2H^5I sur l'acide dibenzhydroxamique et action de la potasse sur l'éther produit

$C^6H^5C(OC^2H^5)$: $AzO.(COC^6H^5)$. L'acide éthylbenzydroxamique est dédoublable en hydroxylamine et éther benzoïque.

La structure admise par l'auteur pour les dérivés benzhydroxamiques sera démontrée si on obtient ces dérivés en partant d'un composé benzénylique ; c'est ce qui a été réalisé.

L'*éther benzimidéthylique* $C^6H^5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/AzH}{\backslash OC^2H^5}$ est un composé benzénylique obtenu par M. Pinner par le benzonitrile et l'alcool (*Bull.*, t. **42**, p. 20). Le chlorhydrate d'hydroxylamine transforme ce composé en *acide éthylbenzhydroxamique* $C^6H^5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/AzOH}{\backslash OC^2H^5}$, dont le chlorhydrate se dédouble à chaud en chlorure d'éthyle et acide benzhydroxamique.

La *benzénylamidoxime* $C^6H^5.C(AzH^2)AzOH$ a été obtenue par M. Tiemann par fixation de AzH^2OH sur le benzonitrile, puis par M. Pinner en traitant la benzénylamidine par AzH^2OH (*Bull.*, t. **43**, p. 282). MM. Tiemann et Krüger, en traitant l'éther de cette amidoxime, ou plutôt son chlorhydrate par AzO^2Na, ont obtenu un composé qu'ils considèrent comme isomérique avec le benzhydroxamate d'éthyle et qu'ils ont nommé éther benzhydroximique. L'auteur discute ces résultats et montre que MM. Tiemann et Krüger n'ont pas, en réalité, isolé ce composé. Par contre, ils ont obtenu, en traitant le chlorure d'éthoximebenzényle par la soude alcoolique, le *benzényléthoximidate d'éthyle*

$$C^6H^5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/AzOC^2H^5}{\backslash Cl} + NaOC^2H^5 = NaCl + C^6H^5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!/AzOC^2H^5}{\backslash OC^2H^5}.$$

Or, le chlorhydrate de cet éther est aisément dédoublé à 100° en éther chlorhydrique et *benzhydroxamate d'éthyle*

$$C^6H^5C(OH) : AzOC^2H^5.$$

Inversement, ce dernier est converti en dérivé éthoxylé par l'action de l'iodure d'éthyle. Ce benzényléthoximidate d'éthyle n'est que l'éther éthylbenzhydroxamique décrit par MM. Lossen et Zanni (*Bull.*, t. **27**, p. 374). L'éthylbenzhydroxamate d'éthyle, aussi bien que le benzhydroxamate d'éthyle, donnent le chlorure

$$C^6H^5CCl : AzOC^2H^5,$$

par l'action de PCl^5, par remplacement de OC^2H^5 ou de OH par Cl.

L'acide éthylbenzhydroxamique $C^6H^5C(OC^2H^5)AzOH$ est converti par l'ammoniaque alcoolique ou aqueuse en *benzénylami-*

doxime $C^6H^5C(AzH^2)AzOH$; l'éthylbenzhydroxamate d'éthyle, ou *benzénylamidoximidate d'éthyle* $C^6H^5C(AzH^2)AzOC^2H^5$.

Toutes les relations entre les divers composés rappelés plus haut ressortent, comme on voit, d'une manière très claire en les envisageant comme des dérivés du *benzényle* $C^6H^5.C\equiv$.

Formation de l'acide benzhydroxamique. — La formation de ce composé par l'hydroxylamine et le chlorure de benzoyle peut être représentée par l'équation

$$C^6H^5.C\begin{cases}O\\Cl\end{cases} + AzH^2OH = C^6H^5.C\begin{cases}OH\\AzH.OH\\Cl\end{cases} = C^6H^5.C\begin{cases}OH\\AzOH\end{cases} + HCl$$

La réaction avec l'éther benzoïque est tout à fait analogue, avec élimination finale d'alcool.

L'auteur entre, à cet égard, dans une discussion des interprétations de MM. Tiemann et Krüger.

Constitution des acides aci-hydroxamiques (1). — Le chlorure de benzoyle, en agissant sur l'acide benzhydroxamique, fournit l'acide dibenzhydroxamique $C^6H^5C(OH)AzO(COC^6H^5)$; c'est donc sur le groupe AzOH que porte avant tout la substitution. Ce qui le prouve, c'est qu'on obtient par l'éthylation du produit l'éther $C^6H^5C(OC^2H^5)AzO(COC^6H^5)$, qui résulte aussi de l'introduction du benzoyle dans l'acide éthylbenzhydroxamique.

Le dédoublement par HCl des acides *diaci-hydroxamiques* a toujours pour effet d'enlever le radical acide remplaçant H du groupe C(OH). La potasse aussi n'enlève d'abord qu'un radical acide ; mais c'est soit l'un, soit l'autre, suivant la nature de ce radical ; ainsi le benzoyle est plus facilement éliminé que l'anisyle. Ainsi la dibenzanishydroxylamine $C^6H^5.C(OCO.C^7H^7O)AzO(COC^6H^5)$ ne perd que du benzoyle, mais il y a alors transposition du groupe anisyle et production de $C^6H^5C(OH)AzO(COC^7H^7O)$ et non de $C^6H^5C(OOC^7H^7O)AzOH$.

Toutefois, la potasse enlève de préférence le radical uni à AzO, ce qui s'accorde avec l'opinion que, dans les hydroxamates, le métal remplace H de AzOH et non de COH.

Modifications physiques des dérivés de l'hydroxylamine à structure identique. — Ce chapitre est une critique des opinions émises par MM. Tiemann et Krüger, critique déjà formulée par l'auteur et consignée dans le *Bulletin* (t. 45, p. 824). Il ajoute quelques faits à l'appui de sa manière de voir :

(1) L'auteur emploie le terme acides hydroxamiques *acylés;* ce sont ceux qui renferment un radical d'acide à la place d'un hydrogène hydroxylique.

L'éthoxyléthylamine $Az(OC^2H^5)C^2H^5.H$, que l'acide chlorhydrique décompose à 200° avec formation d'éthylamine, est transformée par le chlorure de benzoyle en *éthoxyléthylbenzamide* $Az.OC^2H^5.C^2H^5.C^7H^5O$, dérivé dans lequel le benzoyle est uni directement à l'azote, comme les deux autres radicaux, et qui échange de nouveau ce benzoyle contre H par l'action de HCl froid. Ce n'est donc pas le β-éthylbenzhydroxamate d'éthyle $AzC^2H^5(OCOC^6H^5)C^2H^5$, comme l'admettent Tiemann et Krüger.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Cette partie, divisée en vingt paragraphes, comprend les recherches relatives aux questions traitées plus haut ; ces recherches sont dues à des élèves de l'auteur : n°s 1 à 15, à MM. G. Hamilton et F. Günther ; n°s 16 à 20, à M. C. Holzheimer. Voici l'énumération de ces paragraphes, que nous n'analyserons que lorsqu'ils contiennent la description de composés nouveaux :

1° *Action de l'hydroxylamine sur l'éther benzimidique.* — 2° *Action de* HCl *sur l'acide éthylbenzhydroxamique.* — 3° *Action de* AzH^3 *sur la benzénylamidoxime.* Production de benzamide. — 4° *Action de* AzH^3 *sur l'acide éthylbenzhydroxamique.* Le groupe OC^2H^5 est remplacé par AzH^2, et il se forme de la *benzénylamidoxime.* — 5° *Action de* AzH^3 *sur le benzhydroxamate d'éthyle.* Formation de benzamide et d'aldéhydate d'ammoniaque. — 6° *Action de* PCl^5 *sur le benzhydroxamate d'éthyle.* Elle fournit le chlorure de benzényléthoxime $C^9H^{10}AzOCl$ de Tiemann et Krüger, bouillant à 239°. — 7° *Transformation du benzhydroxamate d'éthyle en éthylbenzhydroxamate d'éthyle.* Elle a lieu par l'action de C^2H^5I en présence de potasse alcoolique. — 8° *Action de la potasse sur l'éthylbenzhydroxamate d'éthyle.* Les modifications α et β sont toutes deux ramenées à l'état de benzhydroxamate d'éthyle. — 9° L'*action de* AzH^3 *sur cet éther éthylé* (α ou β) fournit le *benzénylamidoximidate d'éthyle* $C^6H^5C(AzH^2)AzOC^2H^5$, qui cristallise en tables orthorhombiques volumineuses

$$(a : b : c = 0{,}6935 : 1 : 1{,}9788;\ \beta = 1{,}656).$$

— 10° et 11° *Action* de HCl *et de* PCl^5 *sur le même éther.* L'acide chlorhydrique aqueux le dédouble en éther benzoïque et éthoxylamine ; l'acide gazeux donne le benzhydroxamate d'éthyle. L'action de PCl^5 fournit le chlorure de benzénylamidoxime. — 12° *Comparaison des éthylbenzhydroxamates d'éthyle de diverses provenances.* — 13° *Action de* HCl *sur l'éthylbenzhydroxamate de méthyle.* Action déjà étudiée par Lossen et Zanni pour l'acide aqueux. Le chlorhydrate de cet éther est décomposé par la chaleur en

chlorure d'éthyle et benzhydroxamate de méthyle. — 14° *Ammoniaque et dibenzhydroxamate d'éthyle*. Formation de benzamide et de benzhydroxamate d'éthyle. — 15° *Acide dibenzhydroxamique et* PCl^5. Il se forme du cyanate de phényle et du chlorure de benzyle. — 16 à 20° *Éthoxylamine et dérivés*. Cette base, décrite d'abord par MM. Lossen et Zanni (*Bull.*, t. **27**, p. 374), a été étudiée ensuite par M. Gürke (*Bull.*, t. **28**, p. 323), sous le nom d'*éthylhydroxylamine*. Traitée par le bromure d'éthyle à 100°, elle donne un mélange de bromhydrates dont les bases, distillant de 73 à 76°, ont été séparées par leur transformation en oxalates acides, qu'on a fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Les cristaux déposés ont la composition de l'*oxalate acide d'éthoxyléthylamine* $AzC^2H^5(OC^2H^5)H.C^2O^4H^2$, sel fusible à 112°. Les eaux-mères de ces cristaux renferment de l'oxalate d'éthoxylamine et de l'oxalate d'éthoxyle-diéthylamine.

L'*éthoxyléthylamine* $Az(OC^2H^5)C^2H^5H$ est un liquide mobile, d'une odeur de harengs, de 0,829 de densité et distillant à 83°; elle est très soluble dans l'eau, mais non en toutes proportions. Elle réduit lentement le nitrate d'argent à froid, rapidement à chaud. Le dichlorhydrate et le bromhydrate sont incristallisables. Le *chloroplatinate*, soluble dans l'eau et l'alcool, ne s'obtient cristallisé que par l'addition d'éther et de benzine à sa solution alcoolique. Il forme alors des aiguilles jaunes, fusibles à 158°. Le *sulfate neutre* cristallise difficilement. L'*oxalate acide*, dont la préparation a été indiquée, est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il cristallise dans le type anorthique; rapport des axes = 0,668 ; 1 : 0,313; angles $\alpha = 109° 51'$; $\beta = 114° 31'$; $\gamma = 77° 27'$ (détermination de M. Hecht). L'*oxalate neutre* n'a pas été obtenu.

Cette éthoxyléthylamine est certainement différente de la diéthylhydroxylamine décrite par M. Lossen en 1867.

Si l'on ajoute 1 molécule de chlorure de benzoyle à une solution éthérée de 2 molécules d'éthoxyléthylamine, il se sépare le chlorhydrate de cette base et il reste en dissolution de l'*éthoxyléthylbenzamide* $AzC^2H^5(OC^2H^5)C^7H^5O$, qui reste dissoute et qui, une fois isolée, constitue une huile de 1,054 de densité à 0°, qui commence à bouillir à 235° en se décomposant. L'acide chlorhydrique concentré la dédouble en acide benzoïque et chlorhydrate d'éthoxyléthylamine. ED. W.

Sur quelques combinaisons sulfiniques et sur la valence du soufre; H. KLINGER et Al. MAASSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 241 à 265). — Les auteurs ont montré

dans un premier mémoire [*Bull.* (3), t. 1, p. 803] que l'iodure de diéthylméthylsulfine (obtenu par $Et^2S + MeI$) est identique avec l'iodure d'éthylméthyléthylsulfine (par EtSMe et EtI); les iodures des sulfines renfermant 2Me et 1Et sont également identiques; que par conséquent il n'y a pas de différence entre les quatre valences du soufre. Ces résultats sont opposés à ceux signalés par M. Krüger. Les soi-disant isoméries signalées par ce dernier résultent de l'instabilité des iodures de sulfines mixtes vers 100°, d'après les équations

$$3Et^2MeSI = Me^2S + MeI + 2Et^2S + 2EtI,$$
$$3Me^2EtSI = Et^2S + EtI + 3Me^2S + 2MeI.$$

Les produits de ces dissociations se recombinent ensuite pour donner de nouvelles sulfines, principalement la triméthyl- et la triéthylsulfine.

L'iodure de diéthylméthylsulfine fond à 104° et la distillation commence aussitôt; à 120° il reste un faible résidu cristallin de Me^3SI. Quant aux produits distillés liquides, iodures et sulfures, ils se recombinent en donnant d'abord Me^3SI, puis beaucoup plus lentement Et^3SI. On devra donc, et l'expérience confirme cette prévision, obtenir Me^3SI et $2Et^3SI$ par l'action de 3MeI sur $3Et^2S$ ou $2Me^3SI$ et Et^3SI par $3EtMeS + 3MeI$, si l'on opère à la température indiquée. La distillation de l'iodure de diméthyléthylsulfine donne lieu aux mêmes résultats.

Les mêmes transpositions ont lieu lorsqu'on chauffe les solutions, aqueuses ou alcooliques, des iodures de sulfines mixtes.

La cause de ces transpositions, dans ce cas, comme dans d'autres analogues, paraît résider dans la tendance à la formation de combinaisons triméthylées. Ainsi, d'après M. Krüger, $Et^3SI + 3MeI$ donnent après peu de temps à 100° Me^3SI et 3EtI, tandis que la réaction inverse n'a pas lieu, même après dix jours, à 150°.

De même, l'iodure de triéthylsulfine est converti en sulfine triméthylique par l'action de l'alcool méthylique en tubes scellés à 130°. Mais cette transformation paraît se faire en deux phases, et il se produit accessoirement de l'éther méthyléthylique.

La transformation de Me^3SI en Et^3SI par l'action de l'alcool éthylique ne s'effectue que partiellement dans les mêmes conditions, ce qui tient à la stabilité de Me^3SI, qui ne se dissocie qu'à 215°.

L'auteur a étudié ensuite l'action de l'iodure d'éthyle sur l'alcool méthylique. Cette action, qui donne de l'éther méthyl-

éthylique et de l'iodure d'éthyle (Busse et Kraut), a lieu réellement en deux phases

$$CH^3OH + C^2H^5I = CH^3.O.C^2H^5 + HI,$$

$$CH^3OH + HI = CH^3I + H^2O.$$

La présence de l'acide iodhydrique a été en effet constatée après huit heures de chauffe à 100°.

Préparation des sulfines par les sulfures métalliques et les iodures alcooliques (voir *Bull.*, t. **38**, p. 204). — On obtient très aisément l'iodure de triméthylsulfine en chauffant à 100° 10 grammes de sulfure de sodium pulvérisé, ou en solution alcoolique concentrée, avec 15 centimètres cubes d'iodure de méthyle. Le sulfure de cadmium se comporte comme le sulfure de sodium et fournit l'iodure double $2(CH^3)^3SI.CdI^2$, qui cristallise dans l'eau et dans l'alcool en aiguilles entre-croisées, incolores, fusibles à 185-186° ou sous l'eau bouillante. Il existe aussi un sel $(CH^3)^3SI.CdI^2$ fusible à 168°, mais non sous l'eau bouillante. Avec l'iodure d'éthyle et le sulfure de cadmium, on obtient le sel $2Et^3SI.CdI^2$ fusible à 145°.

L'iodure double de triméthylsulfine et d'étain $Me^3SI.SnI^2$, obtenu par le sulfure d'étain et l'iodure de méthyle, cristallise en aiguilles déliées jaunes.

Avec l'iodure de méthyle et le sulfure d'arsenic à 100° on obtient, outre l'iodure double $3Et^3SI.2AsI^3$, de l'iodure de monométhylarsine $MeAsI^4$. ED. W.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur la méthylhydrazine; G. de BRÜNING (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 5 à 14). — Pour la préparer, l'auteur a réduit, par la poudre de zinc et l'acide acétique, le dérivé nitrosé de la methylurée qui, par l'action de HCl, se dédouble en CO^2, AzH^3 et méthylhydrazine.

Nitrosométhylurée $CH^3.Az(AzO)COAzH^2$. — On dissout 50 grammes de nitrate de méthylurée dans l'eau chaude, et à la bouillie cristalline produite par le refroidissement on ajoute des fragments de glace et du nitrite de sodium solide. Le dérivé nitrosé se sépare en lamelles jaunâtres, solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther; ce dernier l'abandonne en tables d'un jaune pâle, qui fondent à 123-124°

en se décomposant. La nitrosométhylurée est délayée dans six ois son poids d'eau; on y ajoute 2,5 parties d'acide acétique, puis, par petites portions, 4 parties de poudre de zinc, en maintenant la température au-dessous de 15°. L'auteur n'a pas isolé l'hydrazine-urée ainsi produite, mais a directement traité la solution réduite par l'acide chlorhydrique; après évaporation de la liqueur acide à consistance sirupeuse, le produit a été maintenu en ébullition pendant douze heures avec HCl concentré (3 p.). On a alors neutralisé par la soude jusqu'à redissolution de l'oxyde de zinc, et on a distillé la base dans un courant de vapeur d'eau. On obtient ainsi une solution de *méthylhydrazine*, accompagnée d'ammoniaque et de méthylamine, dont on se débarrasse par une ébullition prolongée au réfrigérant ascendant. La méthylhydrazine est alors convertie en sulfate acide, qui se sépare à l'état cristallin de sa solution amenée à consistance sirupeuse, puis additionnée d'alcool. Remise en liberté par la soude et distillée sur de la soude solide, puis séchée par la baryte caustique, à 100° en tubes scellés, elle forme un liquide limpide distillant à 87° (745^{mm}), très avide d'eau et fumant à l'air, d'une odeur de méthylamine. Elle est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; elle attaque la peau, le liège, le caoutchouc et réduit énergiquement la liqueur de Fehling.

Le *sulfate acide* $CH^3.AzH.AzH^2.SO^4H^2$ cristallise en longues aiguilles blanches, fusibles à 139°,5 et décomposables à 182°; il est très soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Le *sulfate neutre* cristallise difficilement. Le *chlorhydrate* est précipité de sa solution alcoolique par l'éther à l'état cristallin. Le *picrate* cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunes, fusibles à 162°.

Méthylsemicarbazide (1) $AzH^2.CO.AzH.AzHCH^3$. — Obtenue en traitant le sulfate neutre par le cyanate de potassium, évaporation à sec après vingt-quatre heures, reprenant le résidu par l'alcool, puis l'extrait alcoolique par le chloroforme. Elle cristallise dans ce dissolvant en tables prismatiques; dans la benzine, en aiguilles déliées. Elle fond à 113°.

La méthylhydrazine en solution aqueuse, agitée avec du phénylsénévol, fournit la *méthylphénylsulfosemicarbazide*

$$C^6H^5AzH.CS.AzH.AzHCH^3,$$

qui cristallise dans l'alcool en petits prismes fusibles à 143°. L'action du chlorure de benzoyle sur la métylhydrazine donne la *di-*

(1) Urée renfermant un groupe amide et un groupe hydrazinique.

benzoyleméthylhydrazine $CH^3.Az^2H(C^7H^5O)^2$, peu soluble dans l'eau bouillante et cristallisable dans l'alcool aqueux en fines aiguilles qui fondent à 143°. La *méthylpicrazide*

$$CH^3.Az^2H^2C^6H^2(AzO^2)^3,$$

obtenue par l'action du chlorure de picryle sur la méthylhydrazine en solutions alcooliques, se sépare en lamelles brillantes jaunes, fusibles à 171° avec décomposition. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, moins dans le chloroforme.

L'*oxalyldiméthylhydrazine* $CH^3.Az^2H^2.C^2O^2.Az^2H^2CH^3$ se sépare en fines aiguilles blanches lorsqu'on mélange l'éther oxalique avec une solution aqueuse de méthylhydrazine. Elle fond à 221°: elle est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, à peine dans l'éther et dans le chloroforme. Sa solution dans l'acide sulfurique étendu donne, par l'action de Az^2O^3, des lamelles d'*oxalyldiméthylenitrosohydrazine* $C^2O^2[AzH.Az(AzO)CH^3]^2$ cristallisables dans l'eau et dans l'alcool, et fusibles à 147°. ED. W.

Action de la méthylphénylhydrazine sur les dialdéhydes et les diacétones; C. KOHLRAUSCH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 15 à 24). — Tandis que les α et γ-diacétones (ou di-aldéhydes) fournissent des dihydrazones par l'action de la phénylhydrazine, les β-diacétones se transforment en pyrazols en ne réagissant que sur une molécule de phénylhydrazine. C'est ainsi que la benzoylacétone fournit le diphénylméthylpyrazol (*Bull.*, t. **46**, p. 35) :

$$\begin{array}{c} C^6H^5.C-CH=CCH^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ Az-AzC^6H^5 \end{array}$$

. Une semblable liaison en chaîne fermée ne peut se produire avec les hydrazines secondaires non symétriques. C'est pourquoi l'auteur a étudié l'action de la méthylphénylhydrazine sur diverses diacétones, et il a reconnu que dans ce cas encore les β-diacétones se comportent autrement que les diacétones α et γ. Elles donnent des monohydrazones, l'un des groupes CO échappant à la réaction.

Benzilméthylphénylhydrazone
$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO \\ \quad | \\ C^6H^5.C{=}Az.Az(CH^3)(C^6H^5) \end{array}$$
. — On chauffe le benzile à 100° avec un léger excès de méthylphénylhydrazine et on purifie l'hydrazone, qui se sépare à l'état huileux, par l'acide sulfurique étendu et bouillant, puis par cristallisation dans l'alcool. Petites aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, l'éther, la [l]igroïne, fusibles à 55-56°. Si l'on chauffe le benzile à 120° avec [1]/2 molécules de méthylphénylhydrazine, on obtient la *benzile-*

méthylphénylosazone $\begin{matrix} C^6H^5.C{=}Az\text{-}AzCH^3.C^6H^5 \\ | \\ C^6H^5.C{=}Az\text{-}AzCH^3.C^6H^5 \end{matrix}$ cristallisant dans l'alcool bouillant en fines aiguilles jaunes, qui fondent à 179-180° et se décomposent à 210°.

Glyoxal-méthylphénylosazone $\begin{matrix} CH{=}Az\text{-}Az(CH^3)(C^6H^5) \\ | \\ CH{=}Az\text{-}Az(CH^3)(C^6H^5) \end{matrix}$. — L'action du glyoxal est plus énergique que celle du benzile, et le produit se forme déjà à froid avec une solution aqueuse de glyoxal; il est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 217-218°.

Benzoylacétonc-méthylphénylhydrazone $\begin{matrix} C^6H^5\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CO.CH^3 \\ \| \\ Az\text{-}Az(CH^3)(C^6H^5) \end{matrix}$. — Elle se produit à 100° par l'action d'un léger excès d'hydrazine sur le benzoylacétone. Elle cristallise dans l'alcool en tables jaunes fusibles à 103-104°. Quelles que soient les conditions de l'expérience, le second groupe CO reste intact. Si l'on fait agir la phénylhydrazine ou l'hydroxylamine sur cette hydrazone, on élimine la méthylphénylhydrazine et on obtient les mêmes produits qu'avec la benzoylacétone elle-même.

En fondant cette hydrazone avec du chlorure de zinc à 150°, on produit le *méthylphénylacétylindol* Pr.-1.2.3, $C^6H^4 \begin{cases} C.COCH^3 \\ \quad \| \; C.C^6H^5 \\ Az.CH^3 \end{cases}$, soluble dans l'acide acétique, d'où l'addition de quelques gouttes d'eau le sépare en aiguilles blanches fusibles à 136°. L'acide chlorhydrique fumant le dédouble à 100° en méthylphénylindol et acide acétique.

L'*acétylacétone* se comporte comme la benzoylacétone. L'*hydrazone* qui en résulte est une huile jaune, distillable dans le vide.

L'acétonylacétone (qui est une γ-diacétone) en solution aqueuse donne avec la méthylphénylhydrazine (en solution acétique) soit le *méthylphénylamidodiméthylpyrrol* de Knorr (*Bull.*, t. 47, p. 813) si l'acétone est en excès, soit l'*acétonylacétone-méthylphényldihydrazone* $\begin{matrix} CH^3.C\;.\;CH^2\;.\;CH^2.\;C.CH^3 \\ \| \qquad\qquad\qquad \| \\ Az.AzCH^3C^6H^5\;Az\text{-}AzCH^3.C^6H^5 \end{matrix}$ si l'hydrazine est en excès. Cette dihydrazone se sépare à l'état d'une huile se concrétant à la longue et fondant, après épuisement par l'alcool faible, à 143-144°. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc.

ED. W.

Dérivés de la β-naphtylhydrazine; Fred. HAUFF (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 24 à 35). — L'*acétyl-β-naphtylhydrazine* $C^{10}H^7.Az^2H^2.COCH^3$ produite par l'ébullition de l'hydrazine avec de l'acide acétique cristallisable cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles incolores, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool, fusibles à 164-165°. La *benzoyl-β-naphtylhydrazine* (action du chlorure de benzoyle) cristallise dans la benzine bouillante en petites aiguilles, insolubles dans l'eau froide, solubles à chaud dans l'alcool, l'éther, etc.; elle fond à 154-155°. La *dibenzoyl-β-naphtylhydrazine* $C^{10}H^7.Az^2H(C^7H^5O)^2$ se produit beaucoup plus difficilement que le dérivé phénylhydrazinique correspondant. Elle fond à 162-163° et cristallise en petites aiguilles groupées en mamelons.

β-*Naphtylsemicarbazide* $C^{10}H^7.Az^2H^2.CO.AzH^2$. — Elle a été obtenue par le chlorhydrate de naphtylhydrazine et le cyanate de potassium en solutions aqueuses chaudes et se sépare aussitôt. Elle ne se dissout aisément que dans l'alcool chaud et dans l'acide acétique; elles cristallise en lamelles blanches et fond à 220°. Traitée par HCl étendu, à 140°, elle est convertie en *naphtazine* fusible à 273-275° (voir Witt, *Bull.*, t. **47**, p. 540).

β-*Naphtylsemisulfocarbazide* $C^{10}H^7.Az^2H^2.CSAzH^2$. — S'obtient en faisant bouillir l'hydrazine avec une solution alcoolique de sulfocyanate d'ammonium. Elle ne se dissout aisément qu'à chaud dans l'alcool et dans l'aniline d'où elle cristallise; elle fond à 201-202°. L'acide chlorhydrique la dédouble à 140° en ammoniaque et *naphtyl-sulfocarbizine* $C^{10}H^7.Az\left\langle\begin{matrix}AzH\\ | \\ CS\end{matrix}\right.$, ou plutôt son *chlorhydrate*, qui cristallise dans l'eau en petites aiguilles blanches; la base libre cristallise dans l'alcool faible en lamelles nacrées, fusibles à 253-254° et sublimables.

Le *naphtylsulfocarbazinate de naphtylhydrazine*

$$C^{10}H^7Az^2H^2.CS.SH.Az^2H^3C^{10}H^7$$

se sépare lorsqu'on ajoute du sulfure de carbone à la solution éthérée de la naphtylhydrazine; insoluble dans l'eau et dans l'éther, elle se dissout dans l'alcool chaud et cristallise en lamelles fusibles vers 145°.

Éthyle-β-naphtylhydrazine $C^{10}H^7.C^2H^5.Az\text{-}AzH^2$. — Elle a été préparée par l'action de l'iodure d'éthyle. C'est une huile distillable dans le vide; son chlorhydrate cristallise en lamelles. Sa structure dissymétrique est prouvée par ce fait que l'oxyde de mercure agit

ır sa solution chloroformique en donnant principalement l'éthyl-aphtylamine. ED. W.

Sur l'anhydride de l'acide phénylhydrazone-lé-ulique; Fred. ACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 44 à 7). — Cet anhydride, auquel M. E. Fischer assigne la formule $C^6H^5.Az<\genfrac{}{}{0pt}{}{Az=C(CH^3)}{CO.CH^2}>CH^2$, fournit, par l'action de PCl^5, un composé moins riche en hydrogène (de H^2) et un dérivé chloré de celui-ci, $C^{11}H^{10}Az^2O$ et $C^{11}H^9ClAz^2O$, soit

$$C^6H^5.Az\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az=C(CH^3)\diagdown}{\diagdown CO \text{——} CH \diagup\!\!\diagup}CH \quad \text{et} \quad C^6H^5.Az\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az=C(CH^3)\diagdown}{\diagdown CO \text{——} CCl \diagup\!\!\diagup}CH.$$

L'auteur les nomme *phénylméthylpyridazone* et *phénylméthyl-chloropyridazone*. Quant au noyau renfermant 2Az et 4 C, il le nomme *pyridazine* (nom donné autrefois par M. Knorr à une combinaison qu'il a ensuite reconnue appartenir au groupe pyrro lique).

On chauffe l'anhydride avec 5 parties de perchlorure à 150-160°; après cinq minutes la réaction est terminée ; on verse alors le produit brun dans de l'eau glacée, et après quelques heures la chloropyridazone cristallise, tandis que la pyridazone reste dissoute; on l'isole par l'éther, après avoir rendu la liqueur alcaline. On obtient environ 4 grammes de chaque produit pour 10 grammes d'anhydride.

Pour purifier la *phénylméthylpyridazone* $C^{16}H^{10}Az^2O$, on la dissout dans la benzine et on la précipite à l'état de chlorhydrate par un courant de HCl ; on l'isole de nouveau et on la fait cristalliser dans la ligroïne, où elle est peu soluble ; elle est soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, peu soluble dans l'eau. Elle cristallise en cristaux limpides, fusibles à 81-82° C'est une base faible, dont les sels sont décomposés par l'eau. Le sodium agit sur sa solution alcoolique bouillante en donnant une base non oxygénée, qui cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles blanches fondant à 200°. Sa composition répond *à peu près* à la formule $C^{22}H^{24}Az^4$. Sa solution dans l'acide sulfurique étendu est colorée en bleu violet par l'acide chromique.

La *phénylméthylchloropyridazone* $C^{11}H^9ClAz^2O$ est immédiatement pure. Elle cristallise dans l'alcool bouillant en longs prismes aplatis, solubles dans le chloroforme, la benzine, l'acétone, peu solubles dans l'éther et la ligroïne, insolubles dans l'eau. Elle se dissout dans les acides concentrés et en est de nouveau séparee par l'addition d'eau. Elle fond à 136-137°.

Phénylméthyl-éthoxylpyridazone $C^{11}H^{9}(OC^{2}H^{5})Az^{2}O$. Elle se forme avec une vive réaction lorsqu'on traite la solution alcoolique chaude du composé chloré par la potasse alcoolique. Après distillation de la solution alcoolique, séparée du chlorure de potassium, on traite l'extrait par l'eau et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool. Ils cristallise en prismes aplatis brillants, fusibles à 146°, solubles dans l'alcool, la benzine, l'acétone, peu solubles dans l'éther et dans l'eau bouillante.

Chauffé avec HCl concentré à 125-130° le dérivé, oxéthylé est converti en *phénylméthylhydroxypyridazone* $C^{11}H^{9}(OH)Az^{2}O$; après évaporation, on dissout le résidu dans de la soude faible et on reprécipite le produit par HCl. Le produit hydroxylé ne fond complètement qu'à 196°. Il cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans les acides étendus et dans les alcalis. Sa solution chlorhydrique est colorée en brun par $Fe^{2}Cl^{6}$.

Acide phénylméthylpyrazol carbonique $\begin{matrix} C^{6}H^{5}.Az\text{-}Az \\ | \\ HOOC{=}CH^{2} \end{matrix}\!\!>C.CH^{3}$. — Il se produit par une transposition moléculaire dans le dérivé hydroxylé ci-dessus, sous l'influence de HCl à 170°. Sa formation est due sans doute à ce qu'il y a d'abord fixation de $H^{2}O$, qui rompt le groupement pyridazinique pour donner $\begin{matrix} C^{6}H^{5}.AzH\text{-}Az \\ | \\ CO^{2}H.C(OH){=}CH \end{matrix}\!\!>C.CH^{3}$ qui perd de nouveau $H^{2}O$.

Cet acide cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles solubles dans les acides concentrés. Il fond à 164-165° et se décompose vers 200° en perdant CO^{2} pour donner le *phénylméthylpyrazol* $\begin{matrix} C^{6}H^{5}.Az\text{-}Az \\ | \\ CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C.CH^{3}$, sans doute identique au produit décrit par M. Knorr. Il fond à 34-36° et distille à 254-255° sous une pression de 753 millimètres ; il est volatil avec la vapeur d'eau. Traité en solution alcoolique par le sodium, il est converti en *phénylméthyl-pyrazoline* $\begin{matrix} C^{6}H^{5}Az\text{-}Az \\ | \\ CH^{2}\text{-}CH^{2} \end{matrix}\!\!>C.CH^{3}$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 73-75° et qui distille sans décomposition.

ED. W.

Notices sur les phénylhydrazones; Em. FISCHER et **Fr. ACH** (*Lieb. ann. Chem.*, t. **253**, p. 57 à 65). — Tandis que la phénylhydrazine et ses dérivés simples sont détruits

par l'acide nitrique, les hydrazones peuvent être directement nitrées. Ainsi on obtient l'*acétone-dinitrophénylhydrazone* $C^9H^{10}(AzO^2)^2Az^2$ en introduisant 12 grammes d'acétone-phénylhydrazone dans 25 grammes d'acide azotique ordinaire, incolore, entouré d'un mélange réfrigérant, puis versant la solution produite dans de l'acide fumant, également refroidi. En versant ensuite le tout dans de l'eau glacée, la dérivé dinitré se précipite. On le lave à l'éther et on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 127° et se décomposant à une température plus élevée avec inflammation.

L'*anhydride p.-nitrophénylhydrazone-lévulique*

$$(AzO^2)C^6H^4.Az^2C^5H^7O,$$

obtenu d'une manière analogue, cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles aplaties jaunes, qui fondent à 118-119°. Traité par la poudre de zinc et l'acide acétique, il fournit la *p.-phénylène-diamine*. Chauffé au bain-marie avec HCl concentré, l'anhydride est converti en *acide* $(AzO^2)C^6H^4Az^2H{=}C{<}{}^{CH^3}_{CH^2.CH^2.CO^2H}$ que l'on précipite et qui cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles orangées fondant vers 200° en se décomposant. Cet acide est peu soluble dans l'eau, plus soluble en présence de l'acétate de sodium, et cette solution teint la soie et la laine en orangé. Sa solution dans les alcalis est d'un rouge foncé. Il est beaucoup plus stable que l'acide non nitré à l'égard des acides minéraux concentrés. L'acide chlorhydrique alcoolique l'éthérifie facilement. L'*éther* produit fond à 156-157° et est précipité par l'eau en cristaux orangés.

Action de l'acide pyruvique sur les hydrazones. — Cet acide agit à la manière des acides minéraux, mais beaucoup plus nettement; il élimine l'acétone ou l'aldéhyde et réagit sur le groupe hydrazinique. C'est ce qui a lieu, par exemple, lorsqu'on chauffe directement l'acétone-phénylhydrazone avec de l'acide pyruvique; il se volatilise de l'acétone, et le résidu est formé d'acide phénylhydrazone-pyruvique :

$$C^6H^5Az^2H{=}C{<}{}^{CH^3}_{CH^3} + CO{<}{}^{CH^3}_{CO^2H} = CO{<}{}^{CH^3}_{CH^3} + C^6H^5Az^2H{=}C{<}{}^{CH^3}_{CO^2H}.$$

D'autres exemples cités par l'auteur montrent la généralité de cette réaction. L'*acide p.-nitro-phénylhydrazone-pyruvique*, obtenu ainsi par l'acide nitrophénylhydrazolévulique et l'acide pyruvique, cristallise dans l'alcool en flocons cristallins, très peu solubles dans la benzine et dans l'éther. ED. W.

Sur la tétra-chloracétone symétrique; S. LÉVY et A. CURCHOD (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 252, p. 330-349). — Ce composé que MM. Lévy et Jedlika ont obtenu en oxydant l'acide chloranilique $C^6Cl^2(OH)^2(O^2)$ par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique (*Bull.* t. 50, p. 293) se prépare plus facilement et plus économiquement en partant du chlorhydrate de triamidophénol qui, comme l'ont montré MM. Weidel et Gruber, donne, comme produit final de l'action du brome, de la perbromacétone (*Bull.*, t. 29, p. 258). Le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique agissent avec une grande énergie sur le triamidophénol. On délaye 20 grammes de chlorhydrate de cette base dans 30 centimètres cubes d'eau et 85 grammes d'acide chlorhydrique ordinaire, puis on y ajoute, par petites portions, 16 grammes de chlorate de potassium en poudre; on épuise ensuite la solution rougeâtre filtrée par l'éther, qui lui enlève une huile brunâtre. Celle-ci, lavée à la soude pour lui enlever les principes acides, est de nouveau épuisée par l'éther, et cette dernière solution éthérée laisse, par l'évaporation, une huile qui donne avec l'eau des cristaux fusibles à 48° de l'*hydrate de tétrachloracétone* $C^3H^2Cl^4O + 4H^2O$. Ces cristaux, très volumineux, sont des tables du type anorthique dont les constantes cristallographiques, consignées dans le mémoire, ont été établies par MM. Le Royer et Duparc.

Action du PCl^5 *sur la tétrachloracétone.* — Si l'on traite 10 grammes de tétrachloracétone anhydre par 12 grammes de PCl^5, au bain-marie, on obtient, après expulsion de l'oxychlorure de phosphore par distillation ou par l'action de l'eau, un produit qui, après rectification, distille à 184-188° et qui constitue le *propanehexachloré* symétrique $CHCl^2\text{-}CCl^2\text{-}CHCl^2$, différent de ceux décrits par M. Cahours (240-245°) et par M. Stenhouse (250°). Il se produit en outre du *propylène pentachloré* distillant vers 200°. (L'acétone elle-même donne, comme l'a montré M. Friedel, du β-chloropropylène $CH^3.CCl:CH^2$ à côté du β-dichloropropane $CH^3.CCl^2.CH^3$.

Action de AzH^3.—Le gaz ammoniac sec, dirigé à travers une solution éthérée de tétrachloracétone, fournit très facilement la *tétrachloracétonammoniaque* bien cristallisée $\genfrac{}{}{0pt}{}{CHCl^2}{CHCl^2}{>}C(OH)AzH^2$ qu'on purifie par cristallisation dans la benzine. Ce composé a déjà été décrit par M. Cloez (*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 9, p. 183).

Action de l'acide cyanhydrique. — L'acide cyanhydrique concentré et en excès s'unit à la tétrachloracétone lorsqu'on maintient le mélange dans un appareil à reflux, d'abord à 20-30°, puis, après

quelques heures, vers 50-60°. Après douze heures il commence à se séparer des cristaux; on évapore alors le liquide et on fait cristalliser le résidu dans la benzine bouillante. Les cristaux obtenus constituent la *tétrachloracétone-cyanhydrine* ou *nitrile tétrachloroxy-isobutyrique* $(CHCl^2)^2C(OH).CAz$. Ce sont des prismes quadrangulaires clinorhombiques, dont le mémoire donne la description cristallographique. Ce nitrile fond à 112-114° et se décompose à 140°. Traité par HCl au bain-marie, il est transformé en *amide tétrachloroxy-isobutyrique* $(CHCl^2)C(OH)COAzH^2$ qui cristallise dans la benzine en petits prismes incolores, fusibles à 156°.

ED. W.

Action de la phénylhydrazine sur la tétrachloracétone; S. LEVY et F. C. WITTE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 343-349). — On traite la tétrachloracétone, dissoute dans cinq fois son poids d'alcool absolu, par un excès de phénylhydrazine; après quelques minutes de chauffe, la réaction s'établit vivement et l'on obtient un liquide rouge, que l'on refroidit à 0°; on lave alors le résidu très coloré avec de l'alcool très faible, on l'épuise par l'eau bouillante et on le fait cristalliser dans l'alcool aqueux, avec intervention de noir animal. On obtient ainsi des lamelles d'un jaune d'or, qui fondent à 126-127° et distillent, sans décomposition, au delà de 300° en donnant une vapeur rouge-sang. Insoluble dans l'eau, ce composé, qui renferme $C^{15}H^{12}Az^4$, est soluble dans les dissolvants habituels, donnant des solutions jaunes. Sa formation a lieu d'après l'équation

$$CHCl^2.CO.CHCl^2 + 6C^6H^5Az^2H^3 = C^{15}H^{12}Az^4 + 4C^6H^5Az^2H^3.HCl + H^2O.$$

L'acide azotique fumant le transforme intégralement en un composé $C^{15}H^{10}Az^6O^5$ qui cristallise dans l'acide acétique en aiguilles feutrées jaunes, fusibles à 234-235°, insolubles dans l'eau, l'éther, la benzine, peu solubles dans l'alcool. Les auteurs assignent à ce produit la formule

$$CO\left\langle\begin{array}{l}CH=Az.Az.C^6H^4(AzO^2)\\ \qquad\qquad\ \ |\\ CH=Az.Az.C^6H^4(AzO^2)\end{array}\right.$$

ED. W.

Synthèses à l'aide de la phénylhydrazine sodée; MICHAELIS (*Lieb. An. Ch.*, t. **252**, p. 266 à 317). L'auteur a déjà fait connaître la préparation et les propriétés de la phénylhydrazine sodée (*Bull.*, t. **47**, p. 702). L'action des bromures alcooliques sur ce corps et la préparation des phénylhydrazines secon-

daires dissymétriques ont déjà fait l'objet d'un mémoire d
M. B. Philips (*Bull.*, t. 49, p. 150).

Enfin, M. Fr. Schmidt a étudié l'*action des chlorures et anhydrides d'acides sur la phénylhydrazine sodée*. A la note publiée par ce dernier (*Bull.*, t. 47, p. 794, et t. 48, p. 731), il faut ajouter l'action du chlorure de butyryle normal. La *β-butyryl-phénylhydrazine* qui se forme par l'action du chlorure de butyryle normal sur la phénylhydrazine sodée est soluble dans l'éther, qui l'abandonne sous forme d'un sirop qui cristallise par le frottement. Après cristallisation dans l'eau chaude, elle fond à 113-114°. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling. Il ne se forme en même temps que peu de combinaison α, qui est liquide et qu'on n'a pas isolée à l'état de pureté; elle est soluble dans HCl. Traitée par le phénylsénévol, elle fournit une sulfo-urée cristallisable dans l'eau chaude en aiguilles blanches, fusibles à 156°, la *butyryle-phénylsulfo-semicarbazide* $C^6H^5Az(COC^3H^7)AzH.CS.AzHC^6H^5$.

Butyryl-benzylidène-phénylhydrazone

$$C^6H^5Az(COC^3H^7)Az : CHC^6H^5.$$

S'obtient en faisant agir l'anhydride butyrique normal sur la benzylidène-phénylhydrazine à 275° en présence d'éther anhydre. Elle est cristallisable en aiguilles blanches qui fondent à 113°,5 et qui sont solubles dans l'alcool et dans l'éther, peu dans l'eau. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. ED. W.

Sur la trinitrohydrazobenzine; Em. FISCHER (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 253, p. 1). — Ce composé, qui prend naissance dans l'action de la phénylhydrazine sur le chlorure de picryle, fond, d'après MM. Willgerodt et Ferko, à 172° (*Bull.*, t. 50, p. 416) au lieu de 181, point de fusion observé antérieurement par l'auteur (*Bull.*, t. 27, p. 229). MM. Willgerodt et Ferko avaient cru pouvoir conclure de cette différence que le produit décrit par l'auteur n'était pas pur. Ce dernier maintint ses indications antérieures et attribue la différence des points de fusion à ce que le composé se décompose par cette opération. Il perd sa belle couleur rouge vers 165°, puis fond à 183-185° si on le chauffe brusquement, et déjà à 175-180° si on chauffe lentement. ED. W.

Action du propionate d'éthyle sur le phtalate d'éthyle; W. WISLICENUS et A. KŒTZLE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 252, p. 80 à 87). — On chauffe à 110° 50 grammes de phtalate d'éthyle avec $10^{gr},5$ de sodium, puis on y ajoute l'éther

propionique en léger excès. Le métal se dissout peu à peu avec dégagement d'hydrogène et il se produit une masse cristalline foncée qu'on épuise après refroidissement par l'éther qui lui enlève les éthers échappés à la réaction, ainsi que le carbonate d'éthyle produit; puis on épuise la poudre cristalline rouge qui reste par l'alcool bouillant. Celui-ci dissout la combinaison sodique du β.-*méthyl-α γ.-dicétohydrindène*. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$C^6H^4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CO^2C^2H^5}{CO^2C^2H^5} + CH^2 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CH^3}{CO^2C^2H^5} + Na^2 = C^6H^4 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{CO}{CO} CNaCH^3 + CO^3(C^2H^5)^2 + C^2H^5ONa + H^2.$$

Le produit intermédiaire $C^6H^4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{CO.CNa(CH^3)CO^2C^2H^5}{CO^2C^2H^5}$ correspondant à celui fourni par l'éther acétique [*Bull.*, (3), t. **1**, p. 740], n'a pu être observé.

Le méthyldicétohydrindène $C^6H^4(CO)^2CH.CH^3$ se sépare par l'addition d'un acide à la solution rouge de la combinaison sodique à l'état d'une huile incolore qui cristallise rapidement. Il cristallise dans l'alcool en petites pyramides tronquées, fusibles à 84-85°, solubles dans les alcalis avec une couleur rouge. Il est plus stable que le dicétohydrindène et distille vers 150° dans le vide. Il donne une *phénylhydrazone* $C^6H^4 \genfrac{<}{}{0pt}{}{C=Az^2H.C^6H^5}{CO} > CH.CH^3$ cristallisable dans l'alcool en petits cristaux, fusibles à 162-164°.

La *dioxime* $C^6H^4=(CAzOH)^2=CHCH^3$ cristallise en fines aiguilles blanches, qui fondent à 116-117° avec effervescence et qui se dissolvent dans les alcalis avec une couleur jaune.

Le dérivé *bromé* $C^6H^4(CO)^2CBr.CH^3$ cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores qui fondent à 90-91°.

Diméthyldicétohydrindène $C^6H^4=(CO)^2=C(CH^3)^2$. — On l'obtient par l'action de l'iodure de méthyle sur la combinaison sodique rouge primitive; il cristallise dans l'alcool en petites aiguilles fusibles à 107-108° et distillant à 250°. Il est dépourvu de propriétés acides. Il donne une *dihydrazone* $C^6H^4=(Az^2H.C^6H^5)^2=C(CH^3)^2$ qui cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, fusibles à 184-187°

ED. W.

Sur les principes constituants de quelques essences; O. WALLACH (*Lieb. Ann.Ch.* t. **252**, p. 94 à 105).

Essence de feuilles de laurier. — Elle commence à distiller à 158° (*pinène*); la majeure partie passe à 176° et est formée de *cinéol*. Le laurène ne s'y rencontre pas et l'auteur pense du reste que ce

terpène n'est pas une espèce distincte. L'essence de *baies de laurier* est constituée de même.

Essence d'oliban. — Le terpène, isolé par Stenhouse, puis par Kurbatow et passant à 156-158° est, d'après l'auteur, identique avec le pinène gauche. Cette essence renferme en outre du dipentène.

Essence d'élémi. — Elle renferme du *phellandrène droit*, du *dipentène* en abondance (entre 175 et 180°) puis des polyterpènes.

Essence de sauge. — Les premières portions sont formées de pinène et de cinéol; mais la majeure partie passe à 201-204°; l'auteur la nomme *salviol*. L'*essence de muscade* renferme du pinène et du dipentène. ED. W.

Sur les isoméries dans le groupe des terpènes; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.* t. **252**, p. 106 à 136). — Dans un mémoire antérieur (*Bull.* (3), t. **1**, p. 761) (1) l'auteur a fait connaître une méthode très facile pour préparer les nitrosyle-chlorures et combinaisons analogues des terpènes, combinaisons susceptibles de réagir sur les bases organiques pour donner les *nitrolamines*. La connaissance de ces faits a amené l'auteur à constater des cas intéressants d'isoméries.

SÉRIE DU LIMONÈNE ET DU DIPENTÈNE. — Outre le dipentène inactif (racémique) résultant de l'union des deux limonènes actifs [*Bull.* (3), **1**, p. 764], l'auteur a reconnu l'existence d'un dipentène *inactif* (correspond à l'acide tartrique inactif).

Les limonènes droit et gauche fournissent chacun 2 nitrosochlorures physiquement isomères, α et β.

On introduit peu à peu 6 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et autant d'acide acétique cristallisable dans un mélange, refroidi par un mélange réfrigérant, de 5 centimètres cubes de limonène, 7 centimètres cubes de nitrite d'amyle (ou 11 centimètres cubes de nitrite d'éthyle, et de 12 centimètres cubes d'acide acétique; finalement on ajoute 5 centimètres cubes d'alcool, puis on lave le produit avec de l'alcool froid. On fait digérer le produit pendant quelques minutes avec 3 fois son poids de chloroforme froid, qui dissout la combinaison α et laisse β. L'addition d'alcool méthylique à la solution chloroformique en précipite la modification α à l'état cristallisable.

Les nitrosochlorures α des deux limonènes cristallisent dans l'é-

(1) Une transposition de lettres rend incompréhensible la phrase de la ligne 5, page 762; cette phrase doit se lire : en remplaçant HCl par HBr, on obtient de même $C^{10}H^{16}AzOBr$.

ther en cristaux limpides, très volumineux, du type clinorhombique; rapport des axes $=0,78434:1:1,0395$; angle $\beta=78°48'$. Dans les deux cas une partie des cristaux ont toutes les faces, d'autres présentent une hémiédrie très distincte. Tous ces cristaux fondent à 103-104°. Leurs dilutions dans l'éther possèdent un pouvoir rotatoire de même valeur, mais inverse pour les α nitrosochlorures + et —.

Les β nitrosochlorures droit et gauche se distinguent par leur faible solubilité et leur pouvoir rotatoire est plus faible. Le β nitrosochlorure gauche fond à 100°; le droit, à 105-106°. La modification β ne forme que le 5e du produit brut.

Les nitrosochlorures α et β donnent avec les bases des nitrolamines identiques.

Nitrolamines pipéridiques $C^{10}H^{16}AzOAzC^5H^{10}$ *fournies par les α nitrosochlorures de limonènes.* — L'α nitrosochlorure gauche fournit des pipéridides isomériques α et β qu'on ne sépare bien que par l'éther de pétrole dans lequel la modification α est déliquescente et l'autre assez peu soluble. La modification α cristallise en beaux prismes orthorhombiques, fusibles à 93-94°. Elle est *lévogyre* tandis que la solution aqueuse de son chlorhydrate est *dextrogyre*. La β nitrolpipéridide fond à 110-111° et cristallise dans le type clinorhombique; ses solutions sont *dextrogyres* et son chlorhydrate est à peu près inactif.

Quant au limonène droit il conduit à une α nitrolpipéridide fusible à 93-94°, du type orthorhombique et *dextrogyre*, avec un chlorhydrate *lévogyre* et à une β pipéridide fusible à 110-111° ne se distinguant de celle fournie par le limonène gauche que par son pouvoir *lévogyre*.

Anilides $C^{10}H^{16}AzOAzHC^6H^5$ *dérivées des α nitrosochlorures de limonènes.* — La réaction de l'aniline sur les nitrosochlorures de limonène s'accomplit très régulièrement à une douce chaleur et fournit des isomères comme l'action de la pipéridine. Le produit brut est sirupeux quoique les anilides une fois isolées cristallisent facilement. Pour séparer les isomères, il faut les convertir en chlorhydrates. Le sel de l'isomère α fourni par les nitrosochlorures α et β est très peu soluble, tandis que le chlorhydrate β est soluble. Les anilides remises en liberté de ces sels par l'ammoniaque cristallisent alors facilement. Les anilides α fondent à 112-113° et cristallisent dans l'alcool méthylique en cristaux durs et incolores; leur pouvoir rotatoire est d'environ 100°, à droite ou à gauche suivant qu'on part du nitrosochlorure droit ou gauche. Leurs chlorhydrates ont un pouvoir rotatoire très faible mais de même sens.

par l'action d'un lait de chaux (une ou deux minutes). Ce sel de calcium est très soluble et donne avec l'acétate de plomb un précipité blanc $[C^2H^3(AzHC^6H^5)COAzH^2.CO^2]^2Pb$ cristallisable dans l'eau bouillante, et avec HCl un précipité de l'acide libre.

Anilidosuccinanile $C^2H^3(AzHC^6H^5)(CO)^2AzC^6H^5$. — Il se produit par l'action de l'aniline sur l'acide monobromosuccinique, à une douce chaleur ; la réaction est énergique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores fusibles à 211°. Son dérivé *nitrosé* fond à 180° et cristallise en lamelles jaunes.

L'anilidosuccinanile est convertie par l'ammoniaque alcoolique, à 100° en *anilidosuccinanilamide* $C^2H^3(AzHC^6H^5)<{CO.AzHC^6H^5 \atop COAzH^2}$ cristallisant par le refroidissement en mamelons incolores, fusibles à 200°, qui ne se dissolvent facilement que dans l'acide acétique.

Anilidosuccinate diéthylique $C^2H^3(AzHC^6H^5)(CO^2C^2H^5)^2$. — Il se produit par l'action de 2 molécules d'aniline sur le bromosuccinate d'éthyle. C'est un liquide mobile, jaunâtre, très réfringent, distillant à 214° en se décomposant. Il donne des sels : le *sulfate* cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches très peu solubles dans l'eau. Traité à l'ébullition par 2 autres molécules d'aniline, il donne la *dianilide* $C^2H^3(AzHC^6H^5)(COAzHC^6H^5)^2$, aiguilles feutrées, fusibles à 179° dont la solution acétique fournit par l'addition d'azotite de potassium le dérivé *trinitrosé*

$$C^2H^3(Az.AzO.C^6H^5)(COAz.AzO.C^6H^5)^2,$$

cristallisable en aiguilles mamelonnées jaunes, qui fondent à 190° en se décomposant.

Dianilidosuccinate d'éthyle $C^2H^2(AzHC^6H^5)^2(CO^2C^2H^5)^2$. — Il a été obtenu en chauffant le dibromosuccinate d'éthyle avec un excès d'aniline. Il cristallise dans l'alcool en cristaux incolores, fusibles à 152°. Il donne un dérivé nitrosé très peu soluble dans l'alcool. ED. W.

Réfraction moléculaire du camphène ; O. WALLACH (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 136). — Le camphène et le pinène ont sensiblement même réfraction moléculaire, contrairement à l'opinion de M. Brühl (*Bull.*, t. **50**, p. 681) qui a admis en conséquence que le camphène est un composé saturé. L'auteur a reconnu depuis que la réfraction moléculaire du camphène fondu, du camphène liquéfié par addition de pinène et du pinène lui-même ne présente pas de différences notables. ED. W.

Le chlorhydrate, distillé sur de la chaux, se décompose en β-naphtylamine et butylène d'après l'équation

$$C^{10}H^{7}AzC^{4}H^{10} = C^{10}H^{7}AzH^{2} + C^{4}H^{8}.$$

Cette transformation est analogue à celle du phénéthol en phénol et éthylène, signalée précédemment par l'un des auteurs.

En hydrogénant la base en question par le procédé déjà décrit, on obtient un mélange de bases hydrogénées renfermant de la *tétrahydro-β-diéthylnaphtylamine* ac. en très petite quantité, dont le chlorhydrate, facilement soluble, cristallise en prismes et de la *tétrahydrodiéthyl-β-napthylamine* ar.

H^2
H^2 AzC^4H^{10}
H^2
H^2

base distillant à 298° sous 709 millimètres et à 167° sous 16 millimètres. C'est une huile incolore qui ne se concrète pas; elle est difficilement soluble dans l'eau, facilement soluble dans les véhicules organiques. Elle possède tous les caractères des bases aromatiques et fournit, avec l'acide p.-diazobenzinesulfoné, une matière colorante rouge-ponceau. Elle donne par oxydation de l'acide adipique. Son chlorhydrate est excessivement soluble.

F. R.

Sur les naphtobenzylamines hydrogénées; E. BAMBERGER et **H. HELWIG** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1912). — L'un des auteurs a observé, il y a quelques années (*Bull.*, t. **48**, p. 544), que, par l'action du sodium et de l'alcool éthylique sur les deux naphtonitriles, il se forme, d'une part de la *dihydronaphtaline* et, d'autre part, de la *tétrahydronaphtobenzylamine*.

Les auteurs, dans le mémoire actuel, établissent les caractères des bases hydrogénées α et β qui prennent naissance dans cette réaction. Il résulte de leurs recherches que l'introduction des atomes d'hydrogène d'addition, dans les bases de la série de la naphtaline, suit d'autres lois suivant que le groupement atomique basique appartient à la chaîne ou au noyau. Dans ce dernier cas, elle est en corrélation précise avec le groupe renfermant l'azote, tandis que dans le premier cas, elle a lieu dans la moitié substituée de la molécule, que l'amine appartienne à la série α ou à la série β. C'est ainsi que les deux naphtobenzylamines

tétrahydrogénées doivent être représentées par les schémas suivants :

β-Tétrahydronaphtobenzylamine. α-Tétrahydronaphtobenzylamine.

Les auteurs ont préparé quelques dérivés de ces bases :

Phényl-β-tétrahydronaphtobenzylurée $CO<^{AzH(C^6H^5)}_{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}$, obtenue par l'action du cyanate de phényle sur une solution de la base dans la benzine ; aiguilles fusibles à 141°, peu solubles dans l'eau.

Thio-urée $CS<^{AzH.C^6H^5}_{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}$, obtenue par l'action de l'essence de moutarde phénylique sur la base ; cristaux fusibles à 139°,5-140°, solubles dans les véhicules organiques.

Monotétrahydro-β-naphtobenzylurée $CO<^{AzH^2}_{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}$. — Elle a été obtenue en évaporant une solution renfermant 2gr,3 de chlorhydrate de la base et 0gr,95 de cyanate de potassium ; elle cristallise en lamelles blanches fusibles à 135-135°,5.

Ditétrahydro-β-naphtobenzylurée $CO<^{AzH(CH^2C^{10}H^{11})}_{AzH(CH^2C^{10}H^{11})}$. — A été obtenue de la même manière, en évaporant la solution légèrement acide. Elle cristallise en lamelles, fusibles à 225,5-226°.

Tétrahydro-β-naphtobenzylthiocarbamate de tétrahydro-β-naphtobenzylamine $CS<^{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}_{SH(AzH^2.CH^2.C^{10}H^{11})}$. — Il se forme en mélangeant à froid des solutions de la base et du sulfure de carbone dans l'éther absolu. Flocons blancs, facilement solubles dans l'alcool, difficilement dans l'eau, fusibles à 128°.

Ditétrahydro-β-naphtobenzylthio-urée $CS<^{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}_{AzH(CH^2.C^{10}H^{11})}$. — Obtenue en faisant bouillir la solution alcoolique du dérivé précédent, cristallise en lamelles nacrées, fusibles à 142°,5-143°.

Le *dérivé acétylique* de la tétrahydro-β-naphtobenzylamine $C^{10}H^{11}.CH^2.AzH(C^2H^3O)$ est en cristaux fusibles à 64-65°, très facilement solubles dans la benzine, l'acétone, le chloroforme et l'alcool, facilement solubles dans l'eau chaude.

Cette combinaison n'additionne pas de brome en solution chloro-

formique à la température ordinaire, ce qui prouve que les 4 atomes d'hydrogène sont additionnés dans le même noyau.

Oxydée par le permanganate de potassium, la base fournit un mélange d'acides phtalique et o.-hydrocinnamocarbonique, que les auteurs ont séparés l'un de l'autre en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur le produit de la réaction, puis de l'alcool sur les chlorures formés. Dans ces conditions, l'acide phtalique est transformé, pour la plus grande partie, en anhydride, tandis que l'acide hydrocinnamocarbonique donne l'éther éthylique correspondant.

La formation de ces deux acides a lieu en vertu de l'équation :

H^2, H^2, $H < CH^2AzH^2$, H^2 → H^2C, CH^2, $COOH$, $COOH$ → $COOH$, $COOH$

Comme dérivés nouveaux de la base α, les auteurs décrivent les deux suivants :

Phényl-α-tétrahydronaphtobenzylurée $CO<\begin{matrix}AzH(C^6H^5)\\AzH(CH^2.C^{10}H^{11})\end{matrix}$. — Aiguilles brillantes, fusibles à 126°,5, facilement solubles dans l'éther et l'alcool chaud.

Dérivé acétylé $C^{10}H^{11}.CH^2.AzH(C^2H^3O)$, lamelles nacrsée, fusibles vers 88°,5.

La base α fournit, par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, un mélange d'acides oxalique et phtalique. Les auteurs n'ont pas pu isoler du produit de la réaction, de l'acide orthohydrocinnamocarbonique. Il ne s'est pas formé d'acide adipique, ce qui aurait eu lieu si les atomes d'hydrogène additionnés se trouvaient dans le noyau ne renfermant pas d'azote.

La formation de l'acide phtalique montre, en tenant compte des travaux de Baeyer sur les acides phtaliques partiellement hydrogénés, que dans cette base, comme dans son isomère, les atomes d'hydrogène additionnés, se trouvent placés dans le noyau substitué

H^2, H^2, H^2, H CH^2AzH^2

F. R.

Sur quelques dérivés de la β-naphtylhydrazine; **A. HILLRINGHAUS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2656).—L'auteur a préparé les dérivés suivants :

Acétyl-β-naphtylhydrazine $C^{10}H^7AzH.AzH\text{-}COCH^3$. — Elle se forme par l'action de 1 molécule d'anhydride acétique sur 2 molécules de la base et se sépare en aiguilles rougeâtres, qui sont incolores après purification et fondent à 167°. Ce dérivé est assez facilement soluble dans l'eau chaude, le chloroforme et la benzine.

β-Naphtylsemicarbazide $C^{10}H^7AzH.AzH.CO.AzH^2$. — On l'obtient en mélangeant des quantités équivalentes de chlorhydrate de naphtylhydrazine et de cyanate de potassium en solution aqueuse. Lamelles brillantes, fusibles à 221°, difficilement solubles dans l'eau chaude, facilement solubles dans l'alcool chaud.

β-Naphtylsulfosemicarbazide $C^{10}H^7AzH.AzH.CSAzH^2$. — Elle se forme en chauffant pendant douze heures du sulfocyanure d'ammonium avec du chlorhydrate de naphtylhydrazine en solution alcoolique. Les cristaux qui se séparent au bout d'un certain temps fondent à 204°, après avoir été purifiés par dissolution dans l'alcool. Ce composé est pour ainsi dire insoluble dans l'eau. F. R.

Condensations avec l'aldéhyde α-naphtylique; **E. BRANDIS** (*D. chem. G.*, t. **22**, p. 2148). — *Action de l'ammoniaque et de ses dérivés sur l'aldéhyde α-naphtylique.* — L'ammoniaque fournit avec cette aldéhyde une masse colorée dont il n'a pas été possible de retirer un produit défini. Mais en laissant digérer à la température ordinaire une dissolution de 2,5 parties d'aldéhyde dans 3 parties d'alcool absolu additionné de 1,5 d'aniline, l'auteur a obtenu l'*α-naphtobenzylidènaniline* $C^{10}H^7CH{=}AzC^6H^5$ en aiguilles jaune pâle, fusibles à 71°.

Le dérivé correspondant de l'*o.-toluidine*, cristallise en lamelles fusibles à 59°; celui de la *p.-toluidine* en aiguilles jaunes, fusibles à 93°; celui de l'*α-naphtylamine* en prismes fusibles à 117°.

L'aldéhyde naphtylique se combine aussi facilement avec l'hydroxylamine pour donner un composé analogue à la benzaldoxime, l'*α-naphtobenzaldoxime* $C^{10}H^7C{\lt}^{H}_{AzOH}$, aiguilles incolores, fusibles à 98°. Ce dérivé, difficilement soluble dans l'eau, cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique, il régénère l'aldéhyde.

Action de l'acide cyanhydrique. — En mélangeant 3 grammes d'aldéhyde avec 12 grammes de cyanure de potassium humecté

avec une petite quantité d'eau et ajoutant peu à peu, en remuant, à ce mélange maintenu froid, 25 grammes d'acide chlorhydrique, il se forme le *nitrile de l'acide α-naphtylglycolique* $C^{10}H^7CHOHCAz$, huile épaisse, jaune, qui fournit par saponification l'acide *α-naphtylglycolique* $C^{10}H^7CHOH.COOH$. Cet acide, assez peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles incolores fusibles à 80-81°. Son sel de *baryum* est un précipité blanc, soluble dans une grande quantité d'eau chaude, d'où il se sépare en cristaux microscopiques. Son sel d'*argent* est, pour ainsi dire, insoluble dans l'eau.

En chauffant pendant trente heures à 160° un mélange de 2 parties d'aldéhyde, une partie d'acétate de sodium anhydre et 10 parties d'anhydride acétique, l'auteur a obtenu un mélange d'acides α-naphtocinnamique et très probablement d'acide α-naphtoïque.

L'*acide α-naphtocinnamique* $C^{10}H^7.CH{=}CH.COOH$ cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, très difficilement solubles dans l'eau, fusibles à 211-212°. Son sel de *calcium* cristallise en lamelles brillantes et son sel de *baryum* en aiguilles.

Lorsqu'on ajoute du permanganate de potassium à la solution de l'acide naphtocinnamique dans le carbonate de sodium, il y a régénération immédiate d'aldéhyde naphtylique ; en ajoutant de nouveau du permanganate et chauffant au bain-marie il se forme de l'acide α-naphtoïque. L'auteur conclut de cette expérience que le second acide qui se forme dans la réaction ci-dessus et qui n'a pas pu être suffisamment isolé (point de fusion, 157-167°) doit bien être de l'acide α-naphtoïque.

L'acide naphtocinnamique additionne facilement de l'hydrogène ou du brome pour fournir les dérivés suivants :

Acide β-naphtylpropionique $C^{10}H^7.CH^2.CH^2.COOH$. — On l'obtient en ajoutant de l'amalgame de sodium à 1 gramme d'acide α-naphtocinnamique maintenu en suspension dans l'eau ; la réduction dure deux à trois jours. L'acide cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, fusibles à 140° ; il se dissout assez facilement dans l'eau bouillante.

Acide dibrom-α-naphtohydrocinnamique $C^{10}H^7CHBrCHBrCOOH$. — On met en suspension 1 gramme d'acide naphtocinnamique dans une petite quantité de chloroforme et on ajoute du brome en solution chloroformique, en ayant soin de bien refroidir et d'agiter. Le dibromure se dépose en cristaux blancs, fusibles à 189°. Il régénère par réduction l'acide primitif.

Acide α-naphtyl-β-bromopropionique $C^{10}H^7CHBr.CH^2.COOH$. — On le prépare en chauffant en tube scellé, pendant deux heures et demie à trois heures à 100°, 3 grammes d'acide α-naphtocinna-

mique avec dix fois son poids d'acide acétique cristallisable, saturé d'acide bromhydrique à 0°. Cet acide cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 216°. Lorsqu'on le met en suspension dans une petite quantité d'eau et qu'on y ajoute à froid du carbonate de sodium, le liquide se trouble et laisse déposer au bout de quelque temps des gouttelettes huileuses qui constituent l'*α-naphtalinestyrol* $C^{10}H^7CH = CH^2$.

Ce composé se présente sous la forme d'une huile légèrement jaunâtre, douée à un degré plus faible de l'odeur aromatique du styrol de la benzine. Il fournit, par l'action du brome en solution dans le chloroforme un *dibromure d'α-naphtalinestyrol* $C^{10}H^7CHBr.CH^2Br$ cristallisant dans le chloroforme en feuillets incolores, difficilement solubles dans l'alcool, fusibles à 168°.

F. R.

Sur l'α- et le β-naphtylglycocolle et leurs dérivés; O. JOLLES (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2371). — L'*α-naphtylglycocolle* $C^{10}H^7AzH.CH^2COOH$ a été préparée en chauffant deux molécules d'α-naphtylamine avec 1 molécule d'acide mono-chloracétique en solution aqueuse. Il se forme d'après l'équation :

$$2C^{10}H^7AzH^2 + CH^2ClCOOH = C^{10}H^7AzH.CH^2COOH + C^{10}H^7AzH^2.HCl.$$

On chauffe au bain de sable jusqu'à ce que la masse qui se réunit au fond du ballon prenne un aspect cristallin. On fait bouillir avec de la lessive de soude pour séparer la naphtylamine; on filtre, on extrait à l'éther pour enlever les dernières traces de base et on précipite dans la solution le naphtylglycocolle par de l'acide chlorhydrique. Il cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles vers 197-198°, il est insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éther, facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable. Il fournit avec le chlorure de platine un *chloroplatinate* bien cristallisé ; son sel d'*argent* est en lamelles argentées; son *sel de plomb*, difficilement soluble, cristallise bien.

L'α-naptylglycocolle donne, par l'action du nitrite de sodium ajouté à la solution de son sel ammoniacal, une nitrosamine qui a été caractérisée par la réaction de Liebermann, mais qui n'a pas pu être analysée.

Dans la préparation du *β-naphtylglycocolle* l'auteur a constaté la formation d'une combinaison de naphtylglycocolle et de naphtylamine $C^{10}H^7AzH.CH^2.COOH.C^{10}H^7AzH^2$, en aiguilles jaune-canari, fusibles à 114-115°. Cette combinaison, bouillie avec l'acide chlorhydrique, se scinde facilement en ses composants. Le β-naphtyl-

glycocolle est en cristaux microscopiques, fusibles à 134-135°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique cristallisable.

En ajoutant du nitrite de sodium à sa solution bien refroidie dans l'acide chlorhydrique étendu, il se forme une nitrosamine beaucoup plus stable que celle du dérivé α. Elle cristallise dans l'alcool étendu en lamelles rougeâtres qui commencent à se décomposer vers 125-126°.

L'auteur se réserve la suite de ces recherches F. R.

Dérivés de la m.-toluquinazoline et de l'acide m.-homoanthranilique; St. de NIEMENTOWSKI [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **40**, p. 1-29]. Le *nitrile o.-nitro.-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(AzO^2)_{(3)}(CAz)_{(4)}$ s'obtient aisément par la méthode de Sandmeyer, en traitant par le cyanure double de cuivre et de potassium une solution chlorhydrique de m.-nitro-p.-toluidine. Il cristallise en longues aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 101°, très solubles dans la plupart des liquides organiques; il peut être sublimé et distille difficilement avec la vapeur d'eau.

Réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique, il se convertit en *nitrileo.-amido-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(CAz)$; ce dernier se présente en lamelles hexagonales jaunâtres, fusibles à 94°, solubles dans l'eau bouillante, l'alcool, le chloroforme, l'acétone,etc. il est volatil avec la vapeur d'eau. Chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré à 180°, il se décompose en acide carbonique, ammoniaque et m.-toluidine. Chauffé à l'ébullition avec de l'anhydride acétique, il donne un *dérivé acétylé* $C^6H^3(CH^3)(AzH.COCH^3)(CAz)$ qui cristallise en aiguilles blanches fusibles à 133°.

La réduction du nitrile o.-nitro-p.-toluique fournit quelquefois, dans des conditions qui n'ont pu être déterminées, du *nitrileo.-azoxy-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)(CAz)-\underset{\diagdown\ \diagup}{Az-Az}\!\!\!\!\!\!\!\!\!\!_{O}-C^6H^3(CH^3)(CAz)$; ce composé cristallise dans l'alcool en grandes aiguilles orangées, fusibles à 182°.

L'amide o.-amido-p.-toluique $C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(COAzH^2)$ s'obtient en chauffant dans un appareil à reflux un mélange de 2 parties de nitrile, 1 partie de potasse caustique et 40 parties d'eau jusqu'à dissolution complète : elle se dépose par le refroidissement de la liqueur filtrée, sous la forme de lamelles blanches, fusibles à 146-147°. Dissoute dans l'acide chlorhydrique, cette amide donne un *chlorhydrate* $C^6H^{10}Az^2O.HCl + H^2O$, cristallisé en aiguilles

blanches et soyeuses qui perdent leur eau de cristallisation par dessiccation à la température ordinaire.

Chauffée avec de l'acide formique, l'amide précédente se convertit rapidement en *δ-oxy-m.-toluquinazoline*

C.OH
Az
CH^3 CH ;
Az

ce dérivé se présente en petits cristaux compacts, fusibles à 237-238°. Sa formation peut s'interpréter par les trois réactions successives :

$$C^6H^3(CH^3)<^{CO.AzH^2}_{AzH^2} + CH^2O^2 = H^2O + C^6H^3(CH^3)<^{CO.AzH^2}_{AzH.CHO},$$

$$C^6H^3(CH^3)<^{CO.AzH^2}_{AzH.CHO} = H^2O + C^6H^3(CH^3)<^{CO-AzH}_{Az=CH}.$$

$$C^6H^3(CH^3)<^{CO-AzH}_{Az=CH} = C^6H^3(CH^3)<^{C.OH=Az}_{Az=CH}.$$

Si l'on substitue dans cette préparation l'anhydride acétique à l'acide formique, on obtient, par un mécanisme analogue, la *β-méthyl-δ-oxy-m.-toluquinazoline*

C.OH
Az
CH^3 $C.CH^3$.
Az

elle cristallise en longues aiguilles fusibles à 255°, peu solubles dans l'éther et dans l'eau, très solubles dans la benzine bouillante.

L'*acide m.-homoanthranilique* (o.-amido-p.-toluique)

$$C^6H^3(CH^3)(AzH^2)(CO^2H),$$

s'obtient en faisant bouillir le nitrile correspondant avec de la potasse aqueuse, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Il cristallise en aiguilles fusibles à 177°; il se décompose un peu au-dessus de son point de fusion en acide carbonique et m.-toluidine. L'acide nitreux le convertit en acide m.-homosalicylique.

L'acide o.-amido-p.-toluique donne des sels d'ammonium et d'argent qui cristallisent ; les sels de cuivre et de fer sont amorphes. Il fournit également un chlorhydrate, un sulfate et un nitrate bien cristallisés.

Chauffé avec de l'acide formique cristallisable, l'acide o.-ami-

do-p.-toluique se transforme en *acide o.-formamido-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)(AzH.CHO)(CO^2H)$, longues aiguilles blanches et soyeuses, qui se ramollissent à 183° et qui fondent à 186-187°; soumis à la distillation sèche, cet acide se décompose en donnant de l'oxyde de carbone et de la formo-m.-toluide.

En substituant dans cette préparation l'anhydride acétique à l'acide formique, on obtient l'*acide acétamido.-p.-toluique* $C^6H^3(CH^3)(AzH.CO.CH^3)(CO^2H)$, qui cristallise en aiguilles fusibles à 183°; les sels d'ammonium et d'argent sont cristallisables.

L'acide o.-amido-p.-toluique, chauffé à 180° avec de l'urée, se transforme en *m.-méthyl-o.-uramidobenzoyle*, suivant l'équation

$$C^6H^3(CH^3)<^{CO^2H}_{AzH^2} + {}^{AzH^2}_{AzH^2}>CO = H^2O + AzH^3 + C^6H^3(CH^3)\langle^{CO-AzH}_{AzH-CO}\ .$$

L'amide o.-amido-p.-toluique peut être substituée à l'acide dans cette préparation. Purifié par cristallisation dans l'alcool amylique bouillant, le m.-méthyl-o.-uramidobenzoyle se présente en aiguilles blanches, qui brunissent à 250° et qui ne fondent pas encore à 300° ; chauffé avec précaution il se sublime sans altération. Distillé avec la poudre de zinc, il donne des produits complexes, parmi lesquels ont a pu caractériser le nitrile o.-amido-p.-toluique. Chauffé à 210-215° avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, il fournit de l'o.-toluidine.

On obtient un *acide nitro-o.-acétamido-p.-toluique*

$$C^6H^2(AzO^2)(CH^3)(AzH.C^2H^3O)(CO^2H),$$

fusible à 210°, en traitant l'acide o-acétamido-p.-toluique par 6 fois son poids d'acide nitrique (d=1,5) à la température de 15-25°. Soumis à la saponification par la potasse, ce dérivé se convertit en *acide nitro-o.-amido-p.-toluique* $C^6H^2(AzO^2)(CH^3)(AzH^2)(CO^2H)$; ce dernier cristallise en aiguilles jaunes, renfermant une molécule d'eau ; deshydraté à la température ordinaire, il se ramollit à 240° et fond en se décomposant à 245°. Le sel de potassium $C^8H^7Az^2O^4K + 2H^2O$ forme des aiguilles d'un jaune rougeâtre.

AD. F.

Préparation de la mono- et de la di-bromopyridine; F. BLAU (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 372). — Au procédé habituel, qui consiste à chauffer à 200° en tubes scellés un mélange de brome et de chlorhydrate de pyridine, l'auteur propose de substituer le suivant, qui n'augmente pas, il est vrai, les

rendements, mais qui permet d'opérer sur de plus grandes quantités de matière à la fois.

On chauffe du chlorhydrate ou du sulfate de pyridine jusqu'à commencement de dissociation dans une cornue tubulée reliée à un réfrigérant ascendant, et on fait arriver à la surface de la matière fondue un courant de gaz carbonique, chargé de vapeurs de brome. Lorsque tout le brome a été introduit, on verse la masse encore chaude dans six fois son poids d'eau, et on filtre. La partie insoluble fournit, par sublimation, un mélange de dibromopyridine et de bromhydrate de dibromopyridine. La solution aqueuse fournit, par addition de potasse et distillation dans un courant de vapeur un mélange de pyridine, de bromo- et de dibromo-pyridine. AD. F.

Distillation sèche des sels des acides pyridinecarbonés ; (I) **F. BLAU** (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 375-389).— *Distillation du picolate de cuivre.* — La distillation sèche du picolate de cuivre, effectuée par portions de un gramme, fournit des gaz parmi lesquels prédomine l'acide carbonique, et un liquide principalement formé de pyridine et d'un *dipyridyle* $C^{10}H^8Az^2$. Ce dipyridyle fond à 69°,5 et bout sans altération à 272°,5 ; il est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme, l'éther de pétrole, peu soluble dans l'eau : son odeur est aromatique, forte et agréable ; il fonctionne comme base faible.

Le *ferrocyanure* forme des cristaux rougeâtres, très peu solubles ; le *picrate* $C^{10}H^8Az^2.C^6H^3Az^3O^7$ est en belles aiguilles jaune citron, fusibles à 154°,5-155°,5 ; le *chloroplatinate*

$$C^{10}H^8Az^2.2HCl.PtCl^4,$$

se présente en cristaux jaunes microscopiques ; le *chloraurate* n'a pas été obtenu à l'état de pureté. *L'iodométhylate*

$$C^{10}H^8Az^2.2CH^3I,$$

est en cristaux jaunes très solubles dans l'eau.

Une solution aqueuse de dipyridyle donne par le sulfate ferreux une coloration rouge, encore perceptible avec une solution à 1 dix-millionième ; cette réaction ne se produit pas en solution acide : la combinaison rouge ainsi produite paraît renfermer du fer en partie non décélable par les réactifs habituels.

Le dipyridyle donne avec le sulfate de cuivre un précipité bleu ; avec l'acétate, une solution bleue.

Oxydé par le permanganate en solution sulfurique, il donne de

l'acide picolique. Traité par le cadmium et l'acide chlorhydrique, il fournit un produit huileux, qui paraît être un hexahydrodipyridyle.

Réduit par le sodium et l'alcool amylique à l'ébullition, le dipyridyle se convertit en *dipipéridyle* $C^{10}H^{20}Az^2$; cette base est une huile bouillant à 259°; le *chloroplatinate* $C^{10}H^{20}Az^2.2PtCl^4.HCl + 2,5H^2O$ cristallise en aiguilles. Le dipipéridyle se combine avec le sulfure de carbone pour donner un produit jaune, fusible avec décomposition à 92-93°. Avec l'acide nitreux, il fournit un dérivé nitrosé, $C^{10}H^{18}Az^2(AzO)^2$, en beaux cristaux fusibles à 159°.

L'auteur ajoute en terminant qu'il a vainement essayé de préparer un dipyridyle en faisant passer des vapeurs de bromopyridine sur du cuivre chauffé à 350-400° : il n'a obtenu dans cette réaction que de la pyridine. AD. F.

Sur quelques combinaisons ditriazoliques; **J. A. BLADIN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3114). — L'auteur a déjà décrit le *bisphénylméthyltriazol* (*D. ch. G.*, t. **21**, p. 3063) et s'est occupé de quelques homologues de ce composé. Il résulte de ses recherches que l'anhydride propionique et le chlorure de benzoyle réagissent comme l'anhydride acétique sur la cyano-phénylhydrazine ainsi que sur la cyano-p.-tolylhydrazine pour fournir des composés ditriazoliques. Ces combinaisons ont pour formules

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}Az\text{-}Az \\ \quad | \qquad\quad \rangle CR \\ \quad C{=}Az \\ \quad | \\ \quad C{=}Az \\ \quad | \qquad\quad \rangle CR \\ C^6H^5\text{-}Az\text{-}Az \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{l} p.\ C^7H^7\text{-}Az\text{-}Az \\ \qquad | \qquad\quad \rangle CR \\ \qquad C{=}Az \\ \qquad | \\ \qquad C{=}Az \\ \qquad | \qquad\quad \rangle CR \\ p.\ C^7H^7\text{-}Az\text{-}Az \end{array} ,$$

dans lesquels $R = CH^3, C^2H^5$ ou C^6H^5.

Bisphényléthyltriazol $(C^6H^5.C^2Az^3C^2H^5)^2$. — On l'obtient en faisant bouillir pendant quelques minutes la cyanophénylhydrazine avec de l'anhydride propionique en excès; la solution, coulée dans l'eau, laisse déposer une huile qui se concrète en une masse jaune. Elle cristallise dans l'alcool en prismes fusibles à 186,5-187°; insoluble dans l'eau ; base faible. Son *chlorhydrate* est en prismes microscopiques et son *chloroplatinate* en prismes orangés; il est peu stable.

Bisdiphényltriazol $C^6H^5.C^2Az^3.C^6H^5)^2$. — On chauffe la cyanophénylhydrazine avec du chlorure de benzoyle en excès. Ce dérivé est difficilement soluble dans l'alcool où il cristallise en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, fusibles à 257-258° renfermant 2 aq. qu'il perd à 100°; base très faible.

Bis-p.-tolylméthyltriazol $(C^7H^7.C^2Az^3.CH^3)^2$. — On l'obtient en faisant bouillir la cyano-p.-tolylhydrazine avec de l'anhydride acétique en excès. Il est assez soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans la benzine, insoluble dans l'eau; il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles prismatiques fusibles à 259-260°. Son *chlorhydrate* est facilement soluble.

Bis-p.-tolyléthyltriazol $(C^7H^7.C^2Az^3.C^2H^5)^2$. — Préparé par l'action de l'anhydride propionique sur la cyano-p.-tolylhydrazine, il est facilement soluble dans l'alcool et la benzine, insoluble dans l'eau. Il fond à 202-203°.

Bis-p.-tolylphényltriazol $(C^7H^7.C^2Az^3.C^6H^5)^2$. — Il se forme par l'action du chlorure de benzoyle en excès sur la cyano-p.-tolylhydrazine. Il est difficilement soluble dans l'alcool où il cristallise en poudre incolore constituée d'aiguilles microscopiques renfermant 2 aq.; il est assez soluble dans la benzine d'où il se dépose en lamelles insolubles dans l'eau, renfermant une molécule de benzine de cristallisation qu'il perd à 100°. Il fond à 300°; base très faible.

F. R.

Sur l'α-β-dibenzoylstyrol et la constitution du lépidène de Zinin et de ses dérivés; **F.-R. JAPP** et **F. KLINGEMANN** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2880).— Dans ce mémoire les auteurs, en s'appuyant sur différents travaux antérieurs, font remarquer l'analogie qui existe entre les réactions de l'α-β-dibenzoylstyrol et de l'oxylépidène au point de vue de la transformation en dérivés furfuraniques tri et tétraphénylés. O. S. P.

Sur le fucusol; **K. BIELER** et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3062). — Les auteurs rappellent l'antériorité de leur communication sur le fucusol (20 juillet 1889) par rapport à celle de M. Maquenne (26 juillet 1889). Pour établir la véritable nature du fucusol ils l'ont séparé par rectification en deux produits: l'un bouillant à 159,5-160°,5 est du furfurol identique à celui du son (l'identité a été établie aussi pour les dérivés : furfuramide, furfurine, ac.-pyromucique) l'autre bouillant à 182-184° est un méthylfurfurol. O. S. P.

Recherches sur l'apiol (III); **G. CIAMICIAN** et **P. SILBER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2481). — Dans une précédente communication (*Bull.*, 3e série, t. **2**, p. 448) les auteurs ont montré que le produit obtenu par l'action de la potasse alcoolique sur l'acide apiolique pourrait être considéré comme le dérivé dimé-

tylé d'un phénol tétratomique $C^6H^2(OH)^4$, pour lequel ils proposent le nom d'*apionol* mais qu'ils n'ont pas obtenu à l'état de liberté.

Le *diméthylapionol*, préparé comme il a été dit ci-dessus, fond à 105-106° et bout à 298°. Avec le sulfate ferreux il donne au bout de quelque temps une coloration bleue. L'acétate neutre de plomb et le nitrate d'argent y déterminent des précipités blancs, qui noircissent rapidement.

Traité par la potasse et l'iodure de méthyle, il se transforme en *tétraméthylapionol*, que l'on purifie par distillation dans un courant de vapeur et cristallisation dans l'eau bouillante. Ce composé fond à 81° et se dissout facilement dans les solvants usuels.

Avec l'anhydride acétique le diméthylapionol donne un *dérivé diacétylé* fusible à 144°, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, très peu dans l'eau.

L'aldéhyde apiolique permet d'obtenir d'après la réaction de Perkin par condensation avec les sels d'acides gras, des acides non saturés. L'*acide apionacrylique* $C^6H(O^2CH^2)(OCH^3)^2(OH{=}CH.CO^2H)$ cristallise en petites aiguilles jaunes, fusibles à 196°, peu solubles dans l'éther et l'eau, facilement dans l'alcool, l'acide acétique et la benzine. Les sels alcalins et alcalino-terreux sont seuls solubles.

Les auteurs ont également préparé l'*acide apiocrotonique* dans l'espoir d'arriver à l'apiol ou à un isomère, par élimination de CO^2.

L'acide apiocrotonique fond à 209° et est presque insoluble dans l'eau : sa constitution est probablement exprimée par la formule $C^6H(O^2CH^2)(OCH^3)^2.CH{=}CCH^3{-}CO^2H$. Le sel de calcium cristallise avec 5 molécules d'eau, celui d'argent est anhydre et légèrement soluble dans l'eau. Distillé sur de la chaux, le sel de potassium fournit un corps qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 83°, mais ne présente pas la composition de l'apiol. Du reste, dans la distillation de l'apiolate de calcium $(C^{10}H^9O^6)^2Ca$, il se forme un composé non volatil dans la vapeur d'eau, fusible à 71-72° et dont la composition répond à la formule $C^9H^8O^5$.

En traitant l'acide apiolique par l'acide nitrique les auteurs ont obtenu précédemment (*Bull.* 3e série, t. **1**, p. 69) un *dérivé nitré* fusible à 118°. Ce dérivé ne se rapporte pas à l'acide apiolique lui même mais à l'apione et a pour formule $C^6(AzO^2)^2{<}{}^{O^2CH^2}_{(OCH^3)^2}$. Cette combinaison est peut-être identique avec un produit obtenu par Ginsberg au moyen de l'isapiol et fusible à 116°. O. S. P.

Sur la constitution chimique du safrol; Th. POLECK (*D. ch. Ges.*, t. **21**, p. 2861). — L'auteur a repris l'étude

des produits d'oxydation du safrol au moyen du permanganate de potassium : en opérant avec une solution de permanganate à 4 0/0, il a trouvé du pipéronal, de l'acide pipéronylique, de l'acide carbonique, de l'acide formique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique, sans acide propionique.

Ces résultats confirment l'hypothèse qui fait du safrol un éther méthylénique d'une allyldioxybenzine. AD. F.

Sur l'huile éthérée des feuilles de bétel; J. F. EYKMAN (*D. ch. Ges.*, t. **22**, p. 2736-2754). — L'auteur a préparé lui-même à Java l'huile éthérée des feuilles de bétel, en soumettant ces feuilles à la distillation dans un courant de vapeur d'eau ; ses recherches sur la composition de cette huile l'ont conduit à des résultats qui diffèrent sensiblement de ceux obtenus par MM. Bertram et Gildemeister (*Jour. prakt. Chem.*, t. **39**, p. 349), ce qui tiendrait à ce fait que l'huile qu'il a étudiée provenait de feuilles fraîches, tandis que le produit examiné par Bertram et Gildemeister avait été préparé au moyen de feuilles sèches.

L'huile de bétel est un liquide d'un jaune verdâtre, qui se colore peu à peu à l'air en jaune puis en brun ; elle est légèrement lévogyre ; sa densité est de 0,959 à 27° ; sa saveur est brûlante.

Traitée par la potasse, l'huile de bétel lui cède un phénol ; la partie insoluble dans le réactif est constituée par un mélange de terpènes.

Le phénol, appelé par l'auteur *chavicol*, bout à 237° ; sa composition répond à la formule $C^9H^{10}O$; c'est un liquide incolore, huileux, incristallisable, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, l'éther de pétrole, soluble dans la potasse, peu soluble dans l'eau et dans l'ammoniaque ; sa densité est 1,041 à 13° et 1,034 à 22° ; son indice de réfraction pour la raie D, est $n_D = 1,54682$. Par oxydation au moyen du permanganate, il donne de l'acide oxalique. Sa solution aqueuse saturée prend, par le chlorure ferrique, une coloration bleue qui disparaît par addition d'alcool. Le pouvoir antiseptique du chavicol est environ 5 fois plus considérable que celui du phénol, et 2 fois plus que celui de l'eugénol.

L'éther éthylique du chavicol, $C^9H^9O.C^2H^5$ est un liquide incolore, à odeur d'anis, bouillant à 231-233° ; sa densité à 19° est 0,955 ; son indice de réfraction $n_D = 1,51600$. Oxydé au moyen du mélange chromique, il fournit de l'acide *p.*-éthoxybenzoïque, fusible à 195°.

L'éther méthylique $C^9H^9O.CH^3$ bout à 226° ; sa densité à 26° est

0,967; son indice de réfraction $n_D = 1,53222$. Oxydé par le permanganate à froid, il donne un mélange d'acide anisique et d'un acide qui paraît être l'acide *p.*-méthoxyphénylacétique.

Il résulte des faits qui précèdent que le chavicol a pour formule $C^6H^4<^{OH_{(1)}}_{C^3H^5_{(4)}}$.

Les terpènes contenus dans l'huile ont fourni : à 173-176° un carbure à odeur de citron, ayant une densité de 0,848 à 16° et un pouvoir rotatoire $\alpha_D = -5°20'$; ce carbure ne donne ni bromure ni chlorhydrate cristallisé; à 190-220° des produits qui n'ont pu être purifiés; vers 260°, un sesquiterpène $C^{15}H^{24}$ ayant une densité de 0,917 à 13° et un indice de réfraction $n_D = 1,50400$.

Quant au chavicol, il résulte de l'isomérie de son éther méthylique avec l'anéthol $C^6H^4<^{OCH^3_{(1)}}_{CH=CH-CH^3_{(4)}}$. que le groupe allyle contenu dans le phénol a pour structure $CH^2-CH = CH^2$.

Les dérivés allylphényliques renfermant ce groupe

$$CH^2-CH=CH^2,$$

présentent tous une densité plus faible, un point d'ébullition moins élevé et un indice de réfraction plus petit que les composés isomériques contenant la chaîne $CH=CH-CH^3$. C'est ainsi que l'anéthol a pour indice de réfraction $n_D = 1,55818$.

Cette régularité dans les propriétés physiques permet d'affirmer que le shikimol ou safrol $C^6H^3(O^2CH^2)_{(1.2)}(C^3H^5)_{(4)}$ renferme aussi une chaîne $CH^2-CH = CH^2$; en effet, son indice de réfraction $n = 1,53860$; tandis que l'isosafrol préparé en distillant avec de la chaux l'acide méthyléno-α-homo-caféique

$$C^6H^3(O^2CH^2)CH=C(CH^3)CO^2H,$$

a un indice de réfraction $n_D = 1,57066$. Cet isosafrol est un liquide incolore, ayant à 21° une densité de 1,19.

Quant au phénol trouvé par MM. Bertram et Gildemeister dans l'huile de bétel, l'auteur a repris son étude; il lui a trouvé un indice de réfraction $n_D = 1,54066$ et il l'envisage comme un o.-méthoxy-chavicol ou o.-méthoxy-*p.*-oxyallylphénol, isomérique avec l'eugénol ou m.-oxy-*p.*-méthoxy-allylbenzine. AD. F.

Sur la détermination de la grandeur moléculaire des anhydrides internes des acides pyrrol- et indol-carboniques d'après la méthode de Raoult; G. MAGNANINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2501). — En déterminant d'après

la méthode de Raoult le poids moléculaire des anhydrides d'acides pyrrol- ou indol-carboniques analogues au pyrocolle, l'auteur arrive à cette conclusion qu'il faut doubler la formule de ces composés. Ses expériences ont porté sur le pyrocolle, le diacétylpyrocolle, le tétraméthylpyrocolle et l'anhydride correspondant à l'acide α-indol-carbonique. Par suite du peu de solubilité de ces composés dans les dissolvants usuels, l'auteur a dû employer dans ces expériences la naphtaline comme dissolvant. O. S. P.

Synthèse de dérivés de l'indène; W. de MILLER G. ROHDE *D. ch. G.*, t. **22**, p. 1830). — D'après les travaux antérieurs et leurs propres recherches, les auteurs considèrent que l'on ne peut obtenir de dérivés de l'indène que dans les conditions suivantes :

1° Au moyen des aldéhydes de formule générale $C^6.C.C.CHO$ si elles renferment une chaîne située en α par rapport au groupement aldéhydique, si elles sont saturées ou peuvent le devenir dans la condensation, si enfin le noyau benzénique renferme un radical substituant en position méta.

2° Les acétones de formule $C^6.C.C.COR$ n'ont pas besoin du radical substituant dans le noyau.

3° Il en est de même pour les acides de formule $C^6.C.C.CO^2H$ à moins qu'ils ne possèdent pas de chaînon hydrocarboné en α. Cette dernière condition remplie suffit également pour que la transformation soit possible.

Condensation des aldéhydes avec formation de dérivés de l'indène. — Dans la réduction de l'aldéhyde m.-nitro α-méthylcinnamique effectuée par W. de Miller et F. Kinkelin (*Bull.*, t. **47**, p. 273), le mécanisme de la réaction est le suivant :

$$AzH^2-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH \\ HCCH^3 \\ CH^2\end{matrix}\right. = H^2O + AzH^2-C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH \\ \| \\ CCH^3 \\ CH^2\end{matrix}\right.$$

Si en effet les deux atomes d'hydrogène éliminés à l'état d'eau provenaient tous deux de la chaîne latérale, de façon qu'il se formât un anneau triméthylénique, l'oxydation du composé formé fournirait de l'acide m.-amidobenzoïque, tandis que d'après la formule ci-dessus, il doit se former de l'acide amido-o.-phtalique 1.2.4. En fait, il n'en est pas ainsi par suite d'une réaction secondaire qui détruit l'acide amidophtalique, mais si l'on remplace dans l'amidométhylindène le radical AzH^2 par un atome de Cl au moyen

de la réaction de Sandmeyer, et que l'on oxyde le composé ainsi formé, on obtient de l'acide chlorophtalique (1.2.4).

Le m.-chloro-β-méthylindène, purifié par plusieurs distillations dans la vapeur d'eau, est une huile bouillant entre 235 et 240° ($H=720^{mm}$).

Les auteurs ont également obtenu des composés analogues au moyen des dérivés α-éthylé et α-isopropylé de l'aldéhyde m.-nitrocinnamique.

L'aldéhyde m.-nitro α-éthylcinnamique, préparée de même que le dérivé méthylé (*Bull.*, t. **46**, p. 454), cristallise dans l'alcool en lamelles rectangulaires fusibles à 46°, et distillables dans un courant de vapeur. Elle est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans les liquides organiques, et donne avec la phénylhydrazine une combinaison fusible à 135°. Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, elle se transforme en *m.-amido-β-éthylindène*, corps fusible à 89°, insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, très volatil dans un courant de vapeur et se colorant en brun à la lumière. Ce composé réduit le nitrate d'argent ammoniacal et colore le bois de sapin en orangé. Le sulfate et le chlorhydrate correspondants sont très peu solubles dans l'eau froide.

L'aldéhyde m.-nitro-α-isopropylcinnamique, obtenue de la même manière, fournit du m.-amido-β-isopropylindène, qui cristallise en lamelles fusibles à 84°, présentant les mêmes propriétés que son homologue inférieur. O. S. P.

Sur les dérivés du dicétohydrindène; W. WISLICENUS et **A. KŒTZLE** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 72 à 79). — La préparation du dicétohydrindène $C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH^2$ a été indiquée par M. Wislicenus. On l'obtient rapidement pur en chauffant au bain-marie la solution acidulée du sel de sodium obtenue en traitant l'acétate d'éthyle et le phtalate d'éthyle par le sodium. Il se dépose par le refroidissement de la solution filtrée chaude en petites aiguilles incolores, tandis qu'il reste sur le filtre un autre produit $C^{18}H^{10}O^3$.

Dicétohydrindènediphényldihydrazone $C^6H^4\begin{matrix}\diagup C=Az^2HC^6H^5\\ \quad\diagdown\!\!\diagup CH^2\\ \diagdown C=Az^2HC^6H^5\end{matrix}$. — Elle se produit par l'action de la phénylhydrazine à 100° et cristallise dans l'alcool en aiguilles feutrées roses, fusibles à 171°.

Dicétohydrindènedioxime $C^6H^4(CAzOH)^2CH^2$. — On l'obtient en traitant le dicétohydrindène dissous dans la soude par le chlor-

hydrate d'hydroxylamine. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles feutrées décomposables à 225°. L'isonitrosodicétohydrindène fournit de même le dérivé *tri-isonitrosé* $C^6H^4{=}(CAzOH)^2{=}CAzOH$ qui cristallise dans l'eau bouillante en flocons fusibles à 197° avec effervescence, insolubles dans l'éther et la benzine.

Benzylidènedicétohydrindène $C^6H^4{=}(CO)^2{=}C{=}CHC^6H^5$. — On chauffe à 120° des quantités équivalentes d'aldéhyde benzoïque et de dicétohydrindène et l'on fait cristalliser le produit dans l'alcool. Petits cristaux aciculaires, fusibles à 150-151°, insolubles dans l'eau, solubles dans la benzine et dans l'éther.

Le *composé* $C^{18}H^{10}O^3$, signalé plus haut, est un acide cristallisable en tables rhombiques jaunâtres, microscopiques, fusibles à 208° en se décomposant, et donnant des sels rouges ou violets. C'est un produit de déshydratation du dicétohydrindène qui s'obtient lorsqu'on maintient celui-ci longtemps à 100° avec de l'eau. Il teint la laine en rouge-violet. Traité en solution acétique par le brome, il donne deux dérivés bromés, l'un $C^{18}H^9BrO^3$ soluble dans l'alcool bouillant et cristallisant en lamelles jaunes qui fondent à 195-196° en se décomposant; l'autre $C^{18}H^8Br^2O^3$ cristallise dans l'acide acétique en lamelles jaunes, fusibles à 241-242° en se décomposant. ED. W.

Sur quelques dérivés de l'indol; G. CIAMICIAN et C. ZATTI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1976). — Les auteurs recommandent, comme un bon procédé de préparation de l'indol, la *décomposition* par la chaux de l'acide α-indolcarbonique, obtenu lui-même dans l'oxydation du méthylkétol.

Aux réactions déjà connues de l'indol il convient d'ajouter les suivantes : l'indol, en solution dans l'acide sulfurique concentré, donne avec l'isatine une coloration rouge-cramoisi, avec l'alloxane une coloration vert-émeraude qui n'apparaît pas de suite, et avec le benzile une coloration jaune-brun. Vis-à-vis des acides minéraux il est beaucoup moins stable que ses homologues le méthylkétol et le scatol ; l'acide chlorhydrique le transforme à chaud en une masse résineuse rougeâtre, soluble dans l'alcool.

Par l'action de l'anhydride acétique l'indol fournit un mélange de β-acétylindol et de β.Az-diacétylindol déjà signalé par Baeyer.

Le premier, insoluble dans la benzine à froid, fond à 190-191° et se laisse facilement sublimer. Le diacétylindol, précipité par l'éther de pétrole de sa solution benzénique, forme des aiguilles incolores sublimables et qui fondent à 150-151°; c'est le composé

qui se fait en majeure partie. Par ébullition avec du carbonate de sodium il se transforme en dérivé β-acétylé dont la constitution est du reste facile à établir, car la fusion avec la potasse le convertit en acide indol-β-carbonique.

L'iodure de méthyle réagit sur l'indol comme sur ses homologues supérieurs en donnant, de même que le méthylkétol, une diméthyldihydroquinoléine. Toutefois l'acide iodhydrique détruisant une partie de l'indol, il est utile d'opérer la réaction en présence de carbonate de sodium. La base obtenue a été identifiée avec la diméthyldihydroquinoléine

CH
CCH³
CH²
AzCH³

obtenue par O. Fischer et Steche dans l'action de l'iodure de méthyle sur le méthylkétol. O. S. P.

Action du chlorure de benzyle o.-cyané sur l'éther sodomalonique ; formation d'hydrindone ; J. HAUSMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2019). — Le chlorure de benzyle o.-cyané réagit sur l'éther sodomalonique comme sur l'éther sodacétylacétique en donnant de l'éther *cyanobenzylacétique* $CAz.C^6H^4.CH^2.CH^2.CO^2.C^2H^5$ fusible à 98°, et en outre de l'éther *di-o.-cyanobenzylmalonique*

$$(CAzC^6H^4CH^2)^2{=}C{=}(CO^2C^2H^5)^2.$$

On les sépare en traitant par l'acide chlorhydrique concentré le produit de la réaction lavé à l'eau; le premier de ces composés se dissout et est précipité par l'eau, le second reste insoluble et on le purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool. Il forme des prismes brillants, fusibles à 86° et facilement solubles dans la plupart des dissolvants organiques. Il présente une grande stabilité.

La solution chlorhydrique de l'éther cyanobenzylacétique se décompose peu à peu à froid et rapidement au bain-marie, en perdant de l'alcool et de l'acide carbonique, en même temps que le groupement nitrile est saponifié. Il se produit alors de l'hydrindone $C^6H^4{<}^{CO}_{CH^2}{>}CH^2$.

Ce composé se combine à l'hydroxylamine en donnant une oxime

fusible à 146°, soluble dans l'alcool et les alcalis. Il réagit de même avec la phénhylhydrazine en donnant un composé cristallisé blanc, qui brunit vers 120° et se ramollit à une température supérieure en se décomposant. Cette hydrazone s'altère aussi rapidement à l'air. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique, elle perd de l'ammoniaque en donnant un composé que les alcalis précipitent et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool ou la benzine. Ce composé brunit vers 225° et se transforme ensuite en une huile brune. Sa composition est exprimée par la formule $C^{15}H^{11}Az$.

En admettant que la perte d'ammoniaque ait lieu dans cette hydrazone comme dans celles étudiées par E. Fischer, les auteurs attribuent à ce composé la formule de constitution suivante

AzH

CH^2

L'hydrindone elle-même est attaquée par l'acide chlorhydrique en tube scellé vers 100°; il se forme une masse jaunâtre qui, après dessiccation, est purifiée par cristallisation dans le cumène ou la nitrobenzine bouillante. Elle se présente en belles aiguilles jaunes, insolubles dans tous les dissolvants usuels et encore solides à 280°. Leur composition répond à la formule C^9H^6, qui s'expliquerait simplement par l'équation $C^9H^8O = C^9H^6 + H^2O$, mais l'ensemble de leurs propriétés physiques porte à croire que c'est un *polymère*, peut-être $(C^9H^6)^3$ ou $\left(C^6H^4<^{CH^2}_{C}>C\right)^3$ par une condensation analogue à celle de l'acétone en mésitylène. L'auteur a essayé, pour établir sa constitution, de le transformer par oxydation en *tri-o.-benzoylène-benzine* $\left(C^6H^4<^{CO}_{C}>C\right)^3$ déjà obtenue par Gabriel et Michaël (*Bull.*, t. [illegible], p. 94), mais sans arriver à un résultat absolument certain. Ce composé se produit également par l'action de l'acide iodhydrique ou du zinc en poudre sur l'hydrindone.

L'hydrindone, traitée avec précaution par le perchlorure de phosphore, donne naissance non à un dérivé dichloré de l'hydrindène, mais à un *dichlorindène* $C^9H^6Cl^2$, qui cristallise dans l'alcool méthylique en prismes fusibles à 29°. Ce dérivé est réduit par l'acide iodhydrique à 200° en donnant le même hydrocarbure $(C^9H^6)^x$.

Avec le brome, l'hydrindone fournit un dérivé dibromé $C^9H^6Br^2O$ qui, cristallisé dans l'alcool, forme des prismes blancs fusibles à 133-134°.

O. S. P.

Sur l'acide lapachique et ses dérivés, S. C. HOOKER et W. H. GREENE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1723). — Après avoir rappelé les divers travaux exécutés sur l'acide lapachique et la formule que Paterno lui attribue, qui est celle d'une oxyamylènenaphtoquinone $C^{10}H^4\left\{\begin{array}{l}O^2\\CH=CH\text{-}C^3H^7\\OH\end{array}\right.$, les auteurs discutent la formule de la lapachone, produit de même composition que l'acide lapachique et qui se forme par l'action de l'acide sulfurique sur lui. Ce composé présente les réactions générales des quinones; son poids moléculaire, déterminé par la méthode de Raoult, en fait un isomère véritable de l'acide lapachique. Ils admettent que, par l'action des acides minéraux, l'acide lapachique fixe d'abord 1 molécule d'eau, en donnant un acide oxyhydrolapachique peu stable $C^{10}H^4\left\langle\begin{array}{l}O^2\\CH^2\text{-}CHOH\text{-}C^3H^7\\OH\end{array}\right.$, et la perd ensuite en donnant la lapachone $C^{10}H^4\left\langle\begin{array}{l}O^2\\CH^2CHC^3H^7\\O\end{array}\right.$.

Cette hypothèse, qui en fait un dérivé du naphtofurfurane, est confirmée par ce fait que l'acide lapachique, donnant à l'oxydation de l'acide phtalique, les radicaux substitués à l'hydrogène de la naphtaline doivent se trouver dans le même noyau benzinique, et que par suite la chaîne latérale et l'oxhydrile sont bien en position ortho.

De plus, contrairement aux assertions de Paterno, la lapachone se dissout dans les alcalis caustiques à chaud et, par neutralisation au moyen de l'acide acétique, on obtient une huile jaune cristallisant au bout de quelque temps et présentant la composition de l'acide oxyhydrolapachique. Le sel de baryum correspondant cristallise en aiguilles orangées, qui renferment 1 molécule d'eau, de même celui d'argent.

L'acide oxyhydrolapachique fond à 125° et est soluble dans la plupart des dissolvants usuels. De même que ses sels, il se transforme aisément en lapachone.

Par l'action du brome sur l'acide lapachique, il se forme d'abord un dérivé d'addition qui, perdant 1 molécule d'acide bromhydrique, fournit un dérivé, non de l'acide, mais de la lapachone.

O. S. P.

Sur l'acide déhydracétique; F. FEIST (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1570). — L'acide déhydracétique, traité à haute tempé-

rature par les acides minéraux et de préférence par l'acide iodhydrique, se dédouble en acide carbonique et diméthylpyrone

$$\begin{array}{c} O \\ CH^3C \diagup \quad \diagdown CCH^3 \\ CH \| \quad \| CH \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$$

Ce composé cristallise dans l'éther en magnifiques cristaux, fusibles à 132° et qui distillent à 248-249° (H = 719mm), mais commencent à se sublimer vers 80°.

Le diméthylpyrone donne par ébullition avec l'eau de baryte un sel $C^7H^8O^3Ba + 4H^2O$ qui, par l'acide chlorhydrique, ne régénère pas le diméthylpyrone, mais un corps cristallisé fusible à 49°, et qui en diffère par l'addition de 1 molécule d'eau. L'auteur le considère comme la diacétylacétone jusqu'ici inconnue :

$$\begin{array}{c} O \\ CH^3C \diagup \quad \diagdown CCH^3 \\ CH \| \quad \| CH \\ \diagdown CO \diagup \end{array} + H^2O = \begin{array}{c} CH^3.COH \quad C(OH).CH^3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ CH.CO.CH \end{array} = CH^3.CO.CH^2.CO.CH^2.CO.CH^3.$$

La chaleur le transforme en diméthylpyrone, de même l'ammoniaque le convertit en lutidone (identique à celle provenant de l'acide déhydracétique), alors que le diméthylpyrone lui-même n'en a jamais pu fournir. Pour terminer l'auteur propose, comme formule de constitution de l'acide déhydracétique, le schéma

$$\begin{array}{c} O \\ CH^3C \diagup \quad \diagdown CO \\ CH \| \quad \| CH.CO.CH^3 \\ \diagdown CO \diagup \end{array} \quad \text{au lieu de la formule} \quad \begin{array}{c} O \\ CH^3C \diagup \quad \diagdown CCH^3 \\ CH \| \quad \| CCO^2H \\ \diagdown C \diagup \end{array}$$

adoptée jusqu'ici.

O. S. P.

Synthèse de l'acide isatoïque; St. NIEMENTOWSKI et Br. ROZANSKI (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1672). — Les auteurs ont réalisé la synthèse de l'acide isatoïque en traitant d'abord à froid, puis au bain-marie et à l'ébullition, un mélange d'acide anthranilique et d'éther chloroxycarbonique. Le produit de la réaction, essoré sur une plaque poreuse, est purifié par cristallisation dans l'alcool amylique bouillant ou l'acétone. Il cristallise en lamelles jaunâtres, fusibles entre 230 et 240° en se décomposant. Il se produit d'abord de l'acide carboxéthylanthranilique $C^6H^4 < {AzHCO^2C^2H^5 \atop CO^2H}$, qui perd 1 molécule d'alcool en donnant

l'acide isatoïque. Cette synthèse n'éclaircit du reste en rien la constitution de l'acide isatoïque, que l'on peut exprimer par l'une des deux formules

$$C^6H^4\begin{cases}Az.CO^2H\\ \vert \\ CO\end{cases} \quad \text{ou} \quad C^6H^4\begin{cases}AzH - CO\\ \qquad\quad \vert \\ CO - O\end{cases}$$

Avec l'acide m.-homo-anthranilique, on obtient de même l'acide m.-homo-isatoïque. Il cristallise dans l'alcool en houppes soyeuses qui fondent à 226° en se décomposant.

Vis-à-vis des acides et des alcalis, il se comporte comme l'acide isatoïque en perdant de l'anhydride carbonique et reproduit l'acide homoanthranilique. Cet acide homo-isatoïque est seulement isomère avec celui que Panaotovic a préparé par l'oxydation de la p.-méthylisatine. O. S. P.

CHIMIE INDUSTRIELLE.

Préparation de l'oxygène; G. KASSNER (*Zeits. f. angew. Chemie*, 1890, p.57). — G. Kassner a fait l'étude des plombates (*Dingl. Journ.*, t. **274**, pp. 136, 188, 226 et 270) et propose un nouveau procédé de fabrication de l'oxygène, basé sur la décomposition du plombate de calcium, Ca^2PbO^4. En chauffant ce sel avec un carbonate alcalin, il se décompose d'abord en carbonate de calcium et peroxyde de plomb; à plus haute température le peroxyde de plomb se décompose en protoxyde et oxygène qui se dégage. Le mélange d'oxyde de plomb et de carbonate de calcium résultant de cette décomposition, se transforme de nouveau en plombate de calcium lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air. A. et P. B.

Fabrication industrielle de l'oxygène (*J. of. Chem. Ind.*, 1889, p. 517). — La Société chimique industrielle de Londres a fait, en juillet 1889, une excursion à l'usine de Brin frères, où l'on prépare industriellement l'oxygène, et le journal de la Société donne sur le procédé les renseignements suivants :

L'oxyde de baryum nécessaire est fabriqué par calcination du nitrate, qui le donne sous forme d'une masse poreuse; le produit est concassé en morceaux de la grosseur d'une noix et introduit dans des cornues en fonte disposées verticalement et chauffées à la température de 1,400° environ. On refoule dans ces cylindres

sous une pression de 15 livres par pouce carré, au moyen d'une pompe, de l'air complètement débarrassé d'humidité et d'acide carbonique. La baryte absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en bioxyde de baryum; on fait ensuite une aspiration correspondant à une diminution de 26 à 28 pouces de pression, conditions dans lesquelles le bioxyde perd son oxygène, qui est refoulé dans un gazomètre. Une opération complète (oxydation et désoxydation) dure dix minutes; on peut donc faire environ 140 opérations par jour. La baryte, dans ces conditions, peut servir très longtemps. Le gaz ainsi préparé contient 96 0/0 d'oxygène; on le livre en cylindres, comprimé à 120 atmosphères. A. et P. B.

Extraction du soufre des charrées; R. HASENCLEVER (*Chem. Ind.*, 1889, p. 431). — R. Hasenclever a publié dans le *Chem. Ind.* un article très intéressant sur l'état de la fabrication de la soude en 1889. Nous en extrayons ce qui a rapport à l'extraction du soufre des charrées, par le procédé Miller et Opl.

La régénération du soufre contenu dans les résidus de soude est d'une grande importance pour les fabricants de soude Leblanc, et ce problème a été l'objet de nombreux travaux depuis plus de cinquante ans.

Chance (*J. of chem. Ind.*, 1888, p. 162 et 288) est le premier qui soit arrivé à obtenir industriellement la presque totalité du soufre du sulfure de calcium. Son procédé consiste à faire agir sur les marcs de soude l'acide carbonique d'un four à chaux, qui transforme l'oxysulfure de calcium insoluble en sulfhydrate de calcium, lequel est décomposé par l'acide carbonique, et à brûler l'hydrogène sulfuré qui se dégage, additionné d'une quantité limitée d'air, ce qui donne de l'eau et du soufre. On obtient dans le procédé Chance un gaz contenant environ 30 0/0 en volume d'hydrogène sulfuré, qui est d'abord recueilli dans un gazomètre, et passe ensuite à l'appareil de combustion.

L'acide carbonique des fours à chaux est refoulé, sous une pression de 3-4 atmosphères, au sein de la boue formée par les résidus de soude en suspension dans l'eau, et cela au moyen d'une puissante machine soufflante analogue à celles en usage dans les hauts fourneaux. La méthode de Chance nécessite donc de grandes dépenses d'installation, et la conduite du procédé est coûteuse.

A cause de ces dépenses élevées d'installation et d'exploitation, l'auteur trouve plus avantageux le procédé Miller et Opl dans lequel on effectue la décomposition du sulfhydrate de calcium par la vapeur d'eau.

Des essais de laboratoire ont montré, il est vrai, que si l'on peut aisément préparer une lessive de sulfhydrate de calcium à 25° B, celle-ci n'est facilement décomposable par la vapeur d'eau que jusqu'à 6° B; mais l'auteur pense qu'on pourrait employer ces lessives étendues, au lieu d'eau, pour délayer la charrée fraîche. Dans ces conditions, le procédé Miller et Opl présenterait sur celui de Chance les avantages suivants :

1° Le procédé Miller et Opl donne de l'hydrogène sulfuré pur, tandis que le procédé Chance ne donne qu'un gaz à 33 0/0 d'hydrogène sulfuré;

2° Le procédé Miller et Opl donne de l'hydrate de calcium plus facilement utilisable que le carbonate de calcium obtenu dans le procédé Chance;

3° Les fours à chaux et les machines soufflantes ne sont plus nécessaires, et, par suite, l'application du procédé, qui ne demande qu'une simple chaudière à vapeur, doit être moins coûteuse.

Cependant, dans le procédé Miller et Opl, la dépense en combustible est considérable.

L'absorption de chaleur peut être calculée théoriquement de la façon suivante :

$$CaS^2H^2 + 2H^2O = CaO^2H^2 + 2H^2S$$

$$-\underbrace{115360 - 2 \times 68320}_{-252000} \qquad \underbrace{217820 + 2 \times 4510}_{+226840}$$

$$\begin{array}{r} -252000 \\ +226840 \\ \hline -\ 25160 \end{array}$$

La réaction exige donc théoriquement 25,160 calories pour chaque 64 kilogrammes de soufre séparé de CaS^2H^2, et, si l'on admet que 1 kilogramme de houille dégage 5,000 calories, il faudra théoriquement 8 kilogrammes de charbon pour 100 kilogrammes de soufre.

Le procédé Miller et Opl a été essayé sur une grande échelle.

L'appareil employé, et dont on trouvera un croquis dans le mémoire, se compose de cylindres en tôle munis d'agitateurs et disposés horizontalement.

Les marcs de soude arrivent d'abord dans un cylindre mélangeur I où ils sont délayés dans de l'eau, et la boue ainsi obtenue passe dans les cylindres où s'effectuent les réactions. Cette partie de l'appareil se compose de deux batteries de cylindres disposées l'une au-dessus de l'autre et formées chacune de trois cylindres, la batterie supérieure comprenant les cylindres II, III et IV, la

batterie inférieure les cylindres V, VI et VII, plus un réfrigérant VIII.

La bouillie de sulfure de calcium arrive dans les cylindres II et III, où elle est soumise à l'action de l'acide sulfhydrique pour donner du sulfhydrate de calcium soluble, d'après l'équation :

$$CaS + H^2S = CaS^2H^2.$$

Le cylindre IV porte une double enveloppe dans laquelle circule de la vapeur. Les trois cylindres inférieurs V, VI et VII servent à la décomposition par la vapeur d'eau de la solution de sulfhydrate de calcium déjà chauffée dans le cylindre IV.

La vapeur arrive dans le cylindre VII, puis passe dans les cylindres VI et V. La décomposition a lieu suivant l'équation :

$$CaS^2H^2 + 2H^2O = CaO^2H^2 + 2H^2S.$$

L'hydrogène sulfuré dégagé, en même temps que l'excédent de vapeur d'eau, sont dirigés dans la double enveloppe du réchauffeur IV, dont le cylindre intérieur est muni d'un agitateur et contient la lessive de sulfhydrate de calcium à chauffer pour la décomposition. Les gaz venant des décomposeurs (eau et hydrogène sulfuré), pendant qu'ils circulent dans le double fond pour chauffer la lessive, se refroidissent en même temps. La lessive chaude coule alors dans la série des décomposeurs V, VI et VII, tandis que les gaz passent du manchon du réchauffeur dans un réfrigérant tubulaire à eau VIII, afin d'être débarrassés du reste de la vapeur d'eau qui s'est déjà en partie condensée dans le double fond du réchauffeur. On obtient ainsi de l'hydrogène sulfuré pur, qui traverse les cylindres d'absorption III et II dans lesquels on a envoyé du mélangeur I la boue de marcs de soude délayés dans leur poids d'eau.

Dans ces cylindres la moitié de l'hydrogène sulfuré est employée à dissoudre le sulfure de calcium en suspension dans l'eau ; l'autre moitié se dégage de l'appareil II pour être ultérieurement utilisée.

Il résulte tout d'abord des expériences qui ont été faites que la totalité du sulfure de calcium se transforme facilement en sulfhydrate soluble par l'action de l'hydrogène sulfuré. Cette réaction dégage de la chaleur, c'est pourquoi il est nécessaire de refroidir ces absorbeurs avec de l'eau. On obtient facilement des lessives titrant jusqu'à 28° B. avec 212 grammes de soufre par litre. Mais dans la décomposition des lessives par la vapeur d'eau la réaction ne s'opère d'une façon satisfaisante qu'au début, dans le cas de lessive concentrée. La désulfuration devient de plus en plus lente, à mesure que la décomposition avance.

On a constaté qu'on pouvait extraire la majeure partie de l'hydrogène sulfuré contenu dans les lessives de sulfhydrate de calcium ; mais la consommation de charbon pour produire la vapeur nécessaire à la réaction a été près de 90 fois plus grande que celle à laquelle on s'attendait et déduite des données thermochimiques énoncées plus haut.

Ces expériences, faites avec soin et répétées à plusieurs reprises, ont causé une grande déception. On a réussi, il est vrai, à réduire la consommation de charbon en apportant certaines modifications à l'appareil, mais la réaction est alors plus lente. Quant au chauffage direct, il ne paraît pas possible par suite des dépôts d'hydrate de calcium qui se forment dans les chaudières. A. et P. B.

Essais industriels du procédé Miller et Opl pour l'extraction du soufre des charrées ; B. DEUTECOM et F. ROTHE (*Chem. Ind.*, 1890, p. 25). — Les auteurs ont essayé sur une grande échelle dans la Chemische Fabrik Rhenania, à Stolberg, le procédé de Miller et Opl pour l'extraction du soufre des charrées, et donnent les résultats de leurs expériences.

Ce procédé consiste, on l'a vu précédemment, à faire réagir de l'hydrogène sulfuré sur le sulfure de calcium en suspension dans l'eau ; on obtient ainsi du sulfhydrate de calcium soluble et on décompose cette solution par la vapeur d'eau ; l'hydrogène sulfuré qui en résulte est employé en partie à transformer une nouvelle portion de sulfure de calcium en sulfhydrate, et du reste on sépare le soufre par une combustion incomplète.

Les auteurs ont expérimenté d'abord le procédé avec l'appareil décrit dans le mémoire précédent.

La charrée, qui renferme environ 15 0/0 de soufre, est délayée dans son poids d'eau dans le mélangeur I, amenée de là dans les cylindres II et III, qui peuvent contenir chacun 600 kilogrammes de produit, ce qui correspond à 90 kilogrammes environ de soufre. Dans les cylindres VI et VII, contenant une solution concentrée de sulfhydrate de calcium provenant également de 600 kilogrammes de résidu, on fait arriver de la vapeur d'eau à 140-145°. Cette liqueur, marquant primitivement 28°,5 B. environ, arrive progressivement à 6° B, limite qu'on ne peut pas dépasser dans ces conditions. On prend toutes les heures dans chaque cylindre un échantillon du liquide, on filtre et on prend son degré Baumé.

Les résultats de l'expérience sont résumés dans le tableau suivant :

DATES.	DEGRÉ BAUMÉ de la liqueur dans les cylindres.					
	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
13 février.						
8 h. matin........	boue fraîche	5°	vide	vide	26°	21°
9 —	2°	13	»	»	21	20
10 —	2	27	»	»	20	16
11 —	boue fraîche	9	27°	»	19	15
12 —	2	15	»	»	18	14
1 h. soir........	2	21	»	27°	17	13
2 —	2	24	»	22	15	12
3 —	2	26	»	19	14,5	11
4 —	boue fraîche	14	26	18	14	10
5 —	»	20	»	17	13,5	9
6 —	1	22	»	16	13	9
7 —	2	24	»	15,5	12,5	8,5
8 —	3	26	»	15	12	8,0
9 —	6	27	»	14,5	12	7,5
10 —	7	28	»	14	12	7
11 —	9	28	»	14	11,5	6 (en vide)
12 —	10	28	»	»	13,5	11
14 février.						
1 h. matin........	13	28	»	»	12,5	10
2 —	15	28	»	»	12	9
3 —	18	28	»	»	11	8
4 —	21	28	»	»	10	7
5 —	22	28	»	»	9	6 (en vide)
6 —	23	28,5	»	»	8	»

Ce tableau montre la marche de l'opération et permet de *suivre* les progrès de la transformation dans les deux phases de la réaction. La densité du liquide augmente régulièrement dans les cylindres II et III, où se forme le sulfhydrate soluble par l'action de H^2S, et on arrive ainsi jusqu'à la densité de 28°,5 B. Dans les cylindres V, VI et VII, la densité du liquide va, au contraire, en diminuant par suite de la décomposition du sulfhydrate par la vapeur d'eau. On voit que la réaction, qui est assez rapide au début avec les liquides très concentrés, devient de plus en plus lente, et que la densité du liquide ne tombe pas au-dessous de 6° B. Les flèches du tableau précédent indiquent qu'on fait passer le liquide d'un cylindre dans l'autre.

Ces réactions demandent beaucoup de temps et exigent beaucoup de vapeur; ainsi dans cette opération on a recueilli dans le condenseur VIII 1746 kilogrammes d'eau, et la vapeur n'était lancée que dans le récipient VII. Dans une seconde expérience, on fit arriver la vapeur dans les cylindres V, VI et VII, et après seize heures

de marche on avait condensé 2,294 kilogrammes d'eau dans le réfrigérant, sans compter l'eau condensée dans les cylindres à réaction.

L'auteur fit de nouvelles expériences pour déterminer la quantité d'eau condensée ainsi, et résume les résultats de ces expériences dans le tableau suivant :

DURÉE de l'opération.	CHARBON brûlé.	TENEUR en cendres du charbon.	EAU alimentée dans les générateurs.	QUANTITÉ d'eau évaporée par 1 kilogramme de charbon.	EAU condensée.	POIDS du soufre obtenu.	QUANTITÉ de charbon brulé pour 100 kilogrammes de soufre.
heures	kilogr.		litres	litres	litres	kilogr.	kilogr.
23	1,100	12.85 %	6,936	6,3	4,110	153	718
23	1,100	10.40	7,153	6,5	4,500	175	630
23	1,100	11.55	6,875	6,3	3,956	160	687

Il en résulte que pour retirer des charrées 100 kilogrammes de soufre à l'état d'hydrogène sulfuré il faut brûler 678 kilogrammes de charbon à 11,6 0/0 de cendres. Cette grande dépense de combustible est due surtout à la condensation de vapeur d'eau dans les cylindres à réactions, ce qui étend les solutions et rend plus difficile et plus lente la décomposition du sulfhydrate de calcium.

Pour éviter cet inconvénient, les auteurs ont construit un nouvel appareil chauffé extérieurement par introduction de vapeur dans une double enveloppe. Cet appareil, représenté dans le mémoire, est un cylindre analogue aux précédents, mais portant un manchon dans lequel on fait arriver la vapeur d'eau à 150-160° et dans lequel on la maintient sous une pression de 5 à 6 atmosphères. Le cylindre central contient la lessive de sulfhydrate à 23° B. résultant de la dissolution de 600 kilogrammes de charrée par l'hydrogène sulfuré.

On a marché ainsi avec un cylindre unique en recueillant l'eau condensée dans le manchon et celle condensée dans le réfrigérant. Des résultats obtenus il résulte que pour obtenir 1 kilogramme de soufre il faut un peu plus de 10 kilogrammes de vapeur, quantité qu'il faut doubler, puisque la moitié de l'hydrogène sulfuré formé est employé à dissoudre le sulfure de calcium. Il faut donc 20 kilogrammes de vapeur, soit $\frac{20}{6.4} = 3^{k},1$ de charbon, quantité bien inférieure à celle dépensée avec les appareils précédents. Dans cet appareil on arrive à décomposer les lessives jusqu'à 3 et 4° B.

Quoi qu'il en soit, ces procédés d'extraction du soufre des charrées présentent de grands inconvénients, qui sont : la décomposition lente du produit, le prix élevé des appareils, la grande dépense en combustible, etc.

R. Hasenclever fait remarquer qu'on pourrait utiliser la vapeur qui se dégage des appareils à chauffer ou à concentrer des liquides. On pourrait aussi chauffer plus économiquement l'appareil à feu nu en introduisant dans la double enveloppe un liquide bouillant à haute température. A. et P. B.

Séparation de l'acide sulfurique du gaz chlorhydrique des fours à sulfate : Vorster SCHALKE (D. R. P. n° 50,134, 15 janvier 1890; *Chem. Zeit.*, 1890, p. 34). — On fait passer le gaz chlorhydrique avant son arrivée au condenseur dans une tour garnie de cônes d'argile sur lesquels tombe en pluie une solution de chlorure de baryum. Il faut maintenir une température assez élevée dans la tour pour éviter toute condensation d'acide chlorhydrique. A. et P.B.

Refroidissement et utilisation de la chaleur des gaz des fours à pyrites; G. LUNGE (*Zeits. f. angew. Chem.*, 1889, p. 297). — On sait que les gaz sortent des fours à pyrites à une température très élevée. S'ils arrivent ainsi directement dans la tour de Glover, surtout si celle-ci est fort rapprochée du massif des fours, la garniture peut être portée à haute température, jusqu'au rouge, et le plomb rapidement endommagé. C'est ce que l'auteur a constaté dans une usine de produits chimiques où la tour n'était éloignée des fours que de 1^m,5.

Il est donc nécessaire de refroidir les gaz. Autrefois on faisait passer dans ce but le gaz sulfureux dans une série de tuyaux disposés en jeu d'orgues et refroidis extérieurement par l'air ambiant ou par circulation d'eau. Maintenant on utilise généralement cette chaleur pour la concentration de l'acide sulfurique dans des chaudières spéciales placées sur les carneaux où circulent les gaz, ou à concentrer directement l'acide des chambres dans la tour de Glover, ou encore en appliquant les deux systèmes à la fois.

L'auteur a montré, il y a quelques années, que la dénitrification se faisait presque complètement dans la partie supérieure de la tour de Glover; à la partie inférieure l'acide est seulement concentré, et cette concentration est effectuée complètement aux dépens de la chaleur des gaz qui traversent la tour.

Selon lui, il est préférable jusqu'à un certain point de concentrer

l'acide en dehors du Glover dans des chaudières spéciales et d'amener ensuite les gaz partiellement refroidis dans la tour, où ils effectuent la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux.

On a intérêt à opérer ainsi lorsque l'on veut produire de l'acide marchand à 66° B.; l'acide concentré de cette façon est en effet plus pur; il ne contient ni fer, ni alumine; mais cet avantage disparaît en partie lorsqu'on a pour but la préparation d'un acide sufurique pour la fabrication du sulfate de soude et des superphosphates.

Cependant l'auteur montre que la température des gaz ne doit pas être abaissée en dehors du Glover au-dessous d'une certaine limite pour que la dénitrification puisse se faire dans la tour.

MM. Fellner et Ziegler de Bockenheim ont installé un système de refroidissement des gaz que décrit l'auteur et qui consiste à employer leur chaleur à chauffer de l'air qu'on utilise alors de diverses façons.

Au-dessus de chaque four est disposée une chambre à gaz occupant les 2/3 de la profondeur du four; les gaz arrivent dans cette chambre, qu'ils traversent avant d'entrer dans la tour de Glover. On peut si on le désire, et par un jeu de valves, faire passer directement les gaz dans la tour de Glover. Dans cette chambre sont disposés en jeu d'orgues, horizontalement ou verticalement, des tuyaux en fonte, à l'intérieur desquels on lance de l'air froid au moyen d'une pompe. L'air est réchauffé par son contact avec les tubes chauffés extérieurement par les gaz des fours et sort de l'appareil à la température de 100° environ; en réglant convenablement le courant d'air, on peut élever sa température jusqu'à 135°. L'air chaud ainsi obtenu est utilisé à faire des évaporations ou des dessiccations.

Les gaz des fours sont fortement refroidis par leur passage à travers l'appareil, mais sont cependant encore assez chauds pour agir dans le Glover. L'acide, qui s'écoule généralement de la tour de Glover à la température de 140°, en sort dans ces conditions à 115-120° et est refroidi plus facilement pour retourner dans la tour de Gay-Lussac. Un autre avantage de ce système est que la tour de Glover se détériore moins rapidement. A. et P. B.

Considérations sur quelques perfectionnements à apporter dans la fabrication de l'acide sulfurique; G. LUNGE (*Zeits. f. angew. Chem*, 1889, p. 385). — Les récentes recherches de Schertel et Sorel ont suffisamment fait ressortir tous les avantages qu'il y avait à multiplier dans les chambres de plomb les surfaces de contact. Sorel a montré en

outre qu'il y avait un grand intérêt à maintenir ces surfaces à basse température. L'installation de cloisons en plomb dans les chambres, proposée par Thyss, n'a pas donné les résultats attendus, ces lames non refroidies étant rapidement détériorées.

L'auteur propose comme solution pratique d'employer des plaques en matériaux inattaquables qui seraient refroidies par l'évaporation à leur surface de l'eau nécessaire à la réaction. La disposition, brevetée par lui en collaboration avec Horstmann, et qui consiste en une colonne à plateaux perforés en porcelaine, semble réaliser par le contact intime des gaz et de la vapeur les meilleurs conditions de température et de condensation.

On pourrait, d'après ces principes, établir les chambres de la façon suivante (voir la figure du mémoire) :

La chambre doublée en plomb aurait la forme d'une tour dans laquelle seraient superposés des plateaux perforés. Le gaz arrive en bas de la tour et s'échappe à la partie supérieure, après avoir traversé la série des plateaux. Le liquide, débité à la façon ordinaire, tomberait en pluie au haut de la tour sur les plateaux.

Une tour de ce genre serait certainement dix fois plus active qu'une tour à coke de même volume et ne présenterait aucun des inconvénients de ces appareils.

Mais en multipliant ainsi les surfaces de contact on activerait les réactions et la température s'élèverait au-dessus du degré favorable. Pour maintenir la bonne température on ferait tomber sur les plateaux de l'eau ou de l'acide étendu en quantité suffisante. Il est probable que, dans ces conditions, on pourrait introduire toute l'eau à l'état liquide et qu'on pourrait supprimer l'introduction de vapeur. Ce système est aussi théoriquement le plus économique et le meilleur au point de vue de l'utilisation des gaz nitreux, car il ne peut se former dans ces conditions de composés oxygénés inférieurs de l'azote, et l'acide obtenu ne peut pas contenir de vapeurs nitreuses.

On avait pensé déjà, en présence des résultats obtenus avec la tour de Glover, qu'on pourrait diminuer considérablement le volume des chambres à réaction. On transforme en effet dans cette tour de 9 à 16 0/0 de l'acide sulfureux en acide sulfurique, et la réaction se fait dans cet appareil dans 1/70 du volume de chambre nécessaire pour faire la même transformation.

Si on considère la chaleur dégagée théoriquement dans la réaction $SO^2 + O + H^2O = SO^4H^2$, on voit que la formation de 98 parties d'acide sulfurique, supposé au degré de concentration de l'acide des chambres, dégage une quantité de chaleur suffisante

pour amener 100 parties d'eau à 100°. Cette quantité d'eau est supérieure de 25 0/0 à celle introduite généralement; mais si l'on tient compte des pertes de chaleur par rayonnement, etc., on arrive à peu près au nombre voulu.

Pour essayer ce système, on pourrait d'abord placer une de ces tours entre deux chambres consécutives. La vapeur d'eau entraînée serait utilisée dans la seconde chambre.

L'idéal dans ce système serait de disposer les appareils comme suit : après la tour de Glover une petite chambre de $16 \times 16 \times 40$ pieds, puis une ou plusieurs tours à plateaux perforés en porcelaine, une seconde chambre, une tour, une dernière chambre pour sécher les gaz et enfin la tour de Gay-Lussac, qui peut aussi être remplacée par une tour à plateaux en porcelaine.

En terminant, l'auteur dit que, selon lui, il est bon de commencer les réactions dans de petites chambres de plomb et de faire ensuite passer les gaz dans les tours qu'il préconise, car le moment où les réactions commencent à se ralentir est celui où l'emploi de ces tours devient le plus avantageux et doit être recommandé.

A. et P. B.

Perfectionnement dans la concentration de l'acide sulfurique; G. VEITCH (*Crieff. Eng. Pat.*, n° 7901, 11 mai 1889; *J. of Chem. Ind.*, t. **8**, p. 983). — L'auteur propose un nouveau dispositif pour concentrer l'acide sulfurique dans le verre. Il emploie pour cela des cornues à fond plat en verre de Bohême ou en verre ordinaire de bonne qualité. Ces cornues sont réunies en batterie et reposent sur des plaques disposées en gradins et placées dans un carneau où circulent des gaz chauds. Le foyer est placé à l'extrémité inférieure, qui est aussi la plus large, et le carneau va en se rétrécissant vers le haut. Les cornues sont reliées entre elles par des tuyaux placés de telle sorte que l'acide, qui arrive d'une façon continue dans la cornue supérieure, traverse toute la batterie pour sortir au degré de concentration voulu de la dernière cornue située en bas et le plus près du foyer. Les cornues sont à découvert dans toutes leurs parties, et en cas de rupture on peut ainsi remédier facilement à l'accident. Le col des cornues arrive dans une conduite générale et est protégé contre les courants d'air par une toile d'amiante. A. et P. B.

Nouvel appareil pour la fabrication de l'acide sulfureux froid, sec et exempt d'acide sulfurique; E. VÉMETHY (D. R. P. n° 48,285. *Zeits. f. angew. Chem.*, 1889, p. 563). — L'appareil se compose d'une chambre de combustion à

la suite de laquelle se trouve une caisse contenant de la tournure de fer et un réfrigérant composé de tubes refroidis extérieurement par un courant d'eau. Le gaz sulfureux produit dans la première chambre traverse tout l'appareil, se débarrasse ainsi de l'acide sulfurique et de la vapeur d'eau qu'il renferme, en même temps qu'il se refroidit.

La chambre de combustion est une caisse en tôle dans laquelle est disposée une tôle perforée, sur laquelle on grille de la pyrite ou tout autre sulfure. Cette caisse est arrosée constamment à l'extérieur par un courant d'eau qui la maintient à basse température. L'air nécessaire à la combustion arrive sous le tas de pyrite par des orifices percés dans les parois latérales de la caisse et placés entre la plaque perforée et le fond plein.

Les gaz qui se dégagent de la chambre de combustion arrivent, après avoir franchi l'autel, dans une caisse située au-dessous de celle-ci et remplie de tournure de fer. Pour multiplier les contacts, cette caisse est divisée en deux compartiments par une cloison horizontale. Un des côtés de cette caisse est fixé au moyen de vis, de façon à permettre le nettoyage et le chargement.

L'acide sulfureux, qui a laissé sur le fer l'acide sulfurique qu'il contenait, arrive alors dans le réfrigérant. Cet appareil est une caisse divisée en compartiments par des cloisons verticales qui sont refroidies extérieurement par un courant d'eau. A la sortie du réfrigérant le gaz passe dans les absorbeurs.

Les différentes parties de l'appareil, dont on trouvera le croquis dans le mémoire, sont réunies dans un même massif.

A. et P. B.

Purification de l'acide nitrique (*Zeit. f. angew. Chemie*, 1889, p. 170).— Pour débarrasser, dans les usines de produits chimiques, l'acide nitrique des vapeurs nitreuses qu'il renferme, R. Hirsch (D. R. P. n° 46,096) propose de le faire passer dans un serpentin en poterie, placé dans une cuve contenant de l'eau qu'on chauffe à 80°. On insuffle de l'air à la partie inférieure du serpentin et on fait arriver par le haut l'acide nitrique, dont on règle le débit de façon que l'acide en sorte à la température de 60° et convenablement épuré. L'acide passe alors dans un second serpentin entouré d'eau froide où il se refroidit et coule de là dans les touries. Les vapeurs nitreuses, entraînées par le courant d'air, sont absorbées à la manière ordinaire par de l'acide sulfurique ou dans un lait de chaux. La densité de l'acide en perdant ces vapeurs nitreuses s'abaisse d'environ 0,005. Un seul serpentin suffit

pour purifier ainsi plusieurs milliers de kilogrammes d'acide nitrique par jour.

On peut employer le même procédé et le même appareil pour séparer les vapeurs nitreuses et l'acide nitrique des acides qu'on obtient comme résidu de la fabrication de la nitrobenzine et de la nitroglycérine. Dans ce cas on fait arriver à la partie inférieure du serpentin de l'air ou de la vapeur d'eau à 150° et on règle la vitesse d'écoulement de l'acide de façon qu'il sorte de l'appareil à 140° environ; il est envoyé de là directement à l'appareil de concentration. A. et P. B.

Préparation des hyposulfites; E. DONATH et F. MÜLLER (*Zeits. f. angew. Chemie*). — Si on chauffe du sulfure de calcium, obtenu par la réduction du sulfate de chaux avec du bioxyde de manganèse et de l'eau, on obtient, comme l'ont montré E. Donath et F. Müller, de l'hyposulfite de chaux d'après l'équation :

$$2CaS + 8MnO^2 + H^2O = S^2O^3Ca + CaO^2H^2 + 4Mn^2O^3.$$

En traitant la solution par du carbonate de soude, on forme l'hyposulfite de sodium.

Il reste à savoir si ce procédé est plus avantageux que celui qui consiste à faire agir l'acide sulfureux sur les marcs de soude.

A. et P. B.

Procédé de Doetsch pour l'extraction du cuivre des pyrites par voie humide (*Rivista scientifico-industriale*, 1889, p. 231). — La méthode consiste à amener le cuivre des pyrites à l'état de chlorure soluble. Pour cela on traite la pyrite cuivreuse par du chlorure ferrique; le sulfure de fer reste inattaqué, tandis que le sulfure de cuivre passe à l'état de chlorures cuivreux et cuivrique, avec séparation de soufre. On traite ensuite la solution des chlorures de cuivre par du fer métallique; le cuivre se précipite et on obtient en solution du chlorure ferreux, qui est transformé en chlorure ferrique pour rentrer dans le travail.

En grand le minerai est d'abord broyé, puis mis en tas de 3 à 4 mètres de haut sur une aire imperméable. On arrose ces tas avec une solution de sel marin (0,5 0/0) et la même quantité de sulfate ferrique. Il se forme dans ces conditions du sulfate de soude et du chlorure ferrique, qui convertit le sulfure de cuivre en chlorures qu'on enlève par des lavages.

Les pyrites de Rio-Tinto contiennent en moyenne 2,68 0/0 de

cuivre. Traitées par cette méthode, elles fournissent après quatre mois un rendement de 1,34 0/0 de cuivre, et au bout de deux ans un rendement de 2,20 0/0.

Les solutions contiennent de 5 à 7 kilogrammes de cuivre par mètre cube.

La précipitation du cuivre se fait dans une série de citernes cimentées ou enduites d'une couche d'asphalte et remplies avec des débris de fonte. Les liqueurs circulent dans toute la batterie; tous les quatre ou cinq jours, on enlève le cuivre précipité. L'expérience a montré, après deux ans de travail, que la consommation du fer est de 1,12 pour une partie de cuivre obtenu. A leur sortie des citernes, les solutions ne renferment plus que 20 grammes de cuivre par mètre cube.

Pour préparer le chlorure ferrique au moyen du chlorure ferreux obtenu dans la précipitation du cuivre, l'auteur met à profit une des réactions suivantes :

1° L'oxydation directe du chlorure ferreux par l'oxygène de l'air ;

2° La décomposition du chlorure ferrique par la chaleur, qui donne du chlore et de l'oxyde de fer ; le gaz chlore sert à oxyder le chlorure ferreux.

Il emploie aussi le procédé suivant : on grille dans un four à réverbère un mélange fait à parties égales de sel marin et de sulfate ferrique. L'acide chlorhydrique qui se dégage dans ces conditions est transformé en chlore, par l'action du bioxyde de manganèse, et ce gaz est amené dans une tour, dans laquelle tombe en pluie la solution de chlorure ferreux.

La solution de chlorure ferrique ainsi obtenue sert à arroser les tas de minerai. En faisant digérer le minerai de cuivre dans une solution de chlorure ferrique, la chloruration s'effectue beaucoup plus rapidement, en moins d'une journée. A. et P. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 25 5.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 25 AVRIL 1890.

Présidence de M. LE BEL.

M. LE BEL fait part à la Société du décès de M. PELIGOT et rappelle les travaux de cet éminent chimiste.

Est nommé membre résidant :

M. J. FRIBOURG, ingénieur des arts et manufactures, 26, rue des Écoles.

Sont proposés comme membres résidants :

M. COIRRE, pharmacien à Paris, 79, rue du Cherche-Midi, présenté par MM. BÉHAL et CHOAY ;

M. DESCHAMPS, licencié ès sciences physiques, pharmacien de 1re classe, présenté par MM. A. GAUTIER et FAUCONNIER.

Sont proposés comme membres non résidants :

M. DERORDE, préparateur à la faculté de médecine de Lille, présenté par MM. LAMBLING et FAUCONNIER ;

M. VILLON, ingénieur chimiste, 97, rue de la Guillotière, à Lyon, présenté par MM. LINDET et VERNEUIL.

M. LESPIEAU présente à la Société, au nom de M. Raoult, un ébullioscope très simple permettant l'emploi courant pour la détermination des poids moléculaires de la formule

$$100\frac{f-f'}{f'P}\frac{M}{M'}=K,$$

démontrée depuis longtemps par l'auteur.

Le thermomètre est placé dans un tube à essai contenant du mercure et plongé dans le liquide. Il reste absolument fixe pendant toute la durée de l'ébullition, grâce aux précautions suivantes :

1° Le fond du vase est rempli de mercure, sur lequel on place

environ 2 centimètres de verre très grossièrement pilé. Cela supprime complètement les soubresauts.

2° Le liquide condensé dans le réfrigérant est amené à la partie inférieure du vase par un tube latéral.

3° Le brûleur et le vase sont complètement entourés d'amiante, sauf ce qui est nécessaire à la combustion ; on évite ainsi les courants d'air.

M. Gorgeu rappelle d'abord que M. Carnot en opérant la précipitation du protoxyde de manganèse par l'ammoniaque avait annoncé (*Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1889) que l'oxyde produit était le manganite $5MnO^2MnO$. De son côté, M. Gorgeu, en opérant en présence de 1 éq. 1/3 d'eau oxygénée, ne trouva dans le suroxyde formé que 10 à 11,5 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde au lieu de 15,8 exigés par la formule $5MnO^2MnO$.

Dans la séance du 25 avril 1890, M. Carnot, après avoir soumis à une nouvelle vérification son procédé de dosage du manganèse, a vu ses premiers résultats confirmés par ses récentes expériences.

Enfin, M. Gorgeu, en effectuant la précipitation du protoxyde de manganèse en présence, cette fois, de 1 éq. 2/3 d'eau oxygénée, a obtenu les mêmes suroxydes que dans ses anciennes expériences. Il s'est assuré cette fois que les suroxydes de manganèse ne retenaient pas d'eau oxygénée combinée.

M. Gorgeu croit pouvoir expliquer les différences observées entre ses résultats et ceux de M. Carnot, en admettant que, dans les expériences de M. Carnot, la formation du manganite $5(MnO^2)MnO$ ne serait pas due à l'action de l'eau oxygénée, mais à une oxydation postérieure produite par l'action de l'air, en présence d'un grand excès d'ammoniaque, sur le suroxyde précipité par l'eau oxygénée.

M. Genvresse, sur le conseil de M. A. Combes et sous la direction de MM. Friedel et A. Combes, entreprend l'étude de l'action des aldéhydes sur l'acétylacétone.

Si l'on sature d'acide chlorhydrique sec un mélange, molécule à molécule, d'aldéhyde ordinaire et d'acétylacétone, ou si l'on chauffe en tubes scellés un mélange de ces deux corps avec de l'anhydride acétique, on obtient deux composés ; l'un bout de 195 à 197° sous une pression de 751 millimètres, l'autre de 305 à 310° sous la même pression.

Le premier a pour formule brute $C^7H^{10}O^2$; il fixe 2 atomes de brome ; il se combine avec 1 molécule de phénylhydrazine

avec élimination de 2 molécules d'eau ; sa formule développée probable est donc :

$$\begin{array}{c} HC\text{-}CH^3 \\ \| \\ CH^3\text{-}CO\text{-}C\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

L'analyse du 2e corps correspond à la formule C^5H^6O, ou mieux à un multiple, c'est-à-dire qu'il est un produit de condensation de l'acétylacétone avec élimination de 1 molécule d'eau.

On l'obtient du reste en chauffant directement de l'acétylacétone avec de l'anhydride acétique en tubes scellés à 225°.

M. Genvresse, en chauffant pendant quelques heures de l'acétylacétone avec du valéral et un excès d'anhydride acétique à 225°, a obtenu un composé dont la formule brute est $C^{10}H^{16}O^2$.

M. C. Friedel, en collaboration avec M. Georges Friedel, a étudié l'action des alcalis et des silicates alcalins sur le mica. En faisant agir la potasse en solution sur ce minéral vers 500°, ils ont obtenu des cristaux de néphéline. En substituant la soude à la potasse, les cristaux formés étaient de plus grosse dimension et contenaient une quantité de soude plus considérable.

En traitant le mica par un silicate alcalin, on produit de beaux cristaux d'orthose; en prolongeant l'expérience et en diminuant la quantité de silice contenue dans le silicate alcalin, on obtient, à côté d'une certaine quantité de néphéline et d'orthose, des cristaux quadratiques d'amphigène, répondant à la formule $4SiO^2,Al^2O^3,K^2O$.

MM. Ch. et G. Friedel ont donc obtenu par voie aqueuse deux minéraux que l'on n'avait pu jusqu'ici reproduire que par voie ignée.

En attaquant le mica par la soude en présence du chlorure de sodium, MM. Ch. et G. Friedel ont reproduit la sodalite.

MM. Béhal et Choay ont obtenu, à côté de la chloralimide, un isomère. Le poids moléculaire de ces deux composés, mesuré par la méthode de Raoult correspond à 3 molécules. M. Béhal compare la constitution de la chloralimide à celle de la paraldéhyde dont la molécule est triple également.

SÉANCE DU 2 MAI 1890.

Présidence de M. Grimaux.

Sont nommés membres : MM. Coirre, 79, rue du Cherche-Midi ; Deschamps, licencié ès sciences ; Derorde et Villon.

Est présenté pour devenir membre résidant :

M. VAN EYJK, 4, porte Sannois (Argenteuil), proposé par MM. SCHUTZENBERGER et HANRIOT.

M. VILLON fait connaître un procédé qui permet d'extraire le tannin à l'état incolore des extraits de bois de châtaignier, sumac, etc., et qui consiste à précipiter le tannin à l'état de tannate de zinc pour l'isoler ensuite en traitant le précipité par l'acide sulfurique ; le sulfate de zinc est ensuite éliminé par le sulfure de baryum, qui donne du sulfure de zinc et du sulfate de baryte insolubles.

M. VILLON fait hommage à la Société de ses trois derniers ouvrages :

1° Traité de la photogravure sur verre ;

2° Traité des corps gras ;

3° Traité des matières colorantes artificielles.

M. ZUNE présente un réfractomètre différent de celui de M. Ferdinand Jean ; il décrit les pouvoirs réfringents des acides gras du beurre. Il montre que la détermination des pouvoirs réfringents, peu utile pour l'étude des alcools, peut rendre de grands services pour la recherche des impuretés dans diverses autres substances.

M. ZUNE présente ensuite un appareil de M. MATHIEU pour la recherche des matières colorantes artificielles dans les vins.

M. EHRMANN rappelle les théories émises par M. de Kostanecki sur les matières colorantes; il montre que pour les matières colorantes à mordants il convient de signaler tout particulièrement dans leur molécule l'existence de certains groupements, par exemple deux hydroxyles en ortho, ou les groupements orthoquinonoximes, orthodioximes, etc.

M. GUYE présente au nom de M. S. MONNET quelques indications sur une nouvelle matière colorante, la cyclamine, que l'on obtient en chauffant avec de l'eau et du sulfure de sodium la dichlorofluorescéine. La thiodichlorofluorescéine obtenue, chauffée avec de l'iode et de l'alcool, fournit un corps dont le sel de sodium constitue la cyclamine. Il présente différents échantillons teints avec cette substance.

M. RIBAN fait observer que le nom de cyclamine existe déjà dans la science et s'applique à un glucoside extrait des cyclamens.

M. GUYE répond que le nom proposé pour la matière colorante n'est qu'une marque industrielle qui ne pourrait amener de confusion avec le glucoside dont parle M. Riban.

M. Gorgeu présente la deuxième partie de ses recherches sur l'action de l'eau oxygénée sur les acides du manganèse et sur les permanganates. Il a examiné la nature des réactions et celle des produits obtenus en liqueurs acide, neutre et alcaline ; il explique pourquoi les proportions d'eau oxygénée détruites sont beaucoup plus considérables lorsqu'on verse les composés permanganiques dans l'eau oxygénée qu'en opérant de la manière inverse.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 53. — Sur la densité de vapeur des chlorures de sélénium ; par M. C. CHABRIÉ.

Dans une des dernières séances de la Société chimique, j'ai répondu à une réclamation de priorité qui m'était adressée par M. Ramsay, à propos d'un travail publié par lui et par M. Evans, sur les densités de vapeur des chlorures de sélénium. Je désire maintenant exposer plus complètement mes idées sur ce sujet. Je ferai remarquer d'abord que mes expériences ont été faites à 360°, (ou plus exactement à 357°,2, température d'ébullition du mercure), tandis que celles du MM. Evans et Ramsay n'ont pas dépassé la température de 350°. Cette température de 360° offre un intérêt tout particulier, puisque, d'après mes déterminations, c'est celle de la dissociation complète du chlorure $SeCl^4$; et l'on sait que MM. Evans et Ramsay ont constaté qu'à 350° cette dissociation n'est pas encore complète.

Mais ce ne sont pas seulement les conditions de température qui font la différence fondamentale de nos travaux, ce sont nos conclusions absolument incompatibles.

MM. Evans et Ramsay prétendent que le chlorure $SeCl^4$ se dissocie en sélénium et en chlore libres, et je crois avoir démontré d'une manière rigoureuse qu'il ne peut en être ainsi, par l'expérience suivante : je plonge dans un bain d'huile, chauffé d'avance à 300-330°, un long tube à essai recourbé, contenant du tétrachlorure de sélénium, purifié par le procédé que j'ai indiqué dans une note précédente.

Tout ce chlorure $SeCl^4$ est volatisé et vient se condenser dans la partie froide du tube. Comme, à cette température, le chlorure $SeCl^4$ est en grande partie dissocié (comme l'ont montré MM. Evans et Ramsay déjà pour les températures inférieures, et comme je l'ai vérifié moi-même en prenant sa densité à 250°, il faut donc

qu'il se soit formé un chlorure de sélénium volatil moins riche en chlore, et du chlore, qui se sont recombinés, dans les parties plus froides du tube. Si, de plus, il s'était formé du sélénium, comme le disent MM. Evans et Ramsay, on constaterait sa présence, au fond du tube, dans la partie soumise à la température de 300°, puisque ce corps ne distille qu'à 665° d'après M. Troost, et qu'il n'a pas de tension de vapeur appréciable à cette température, ainsi que je l'ai vérifié. Or, on ne trouve pas de sélénium dans cette expérience.

L'équation de la dissociation de $SeCl^4$ est donc :

$$\underbrace{2SeCl^4}_{4\ \text{vol.}} = \underbrace{Se^2Cl^2}_{2\ \text{vol.}} + \underbrace{3Cl^2}_{6\ \text{vol.}}$$

J'ai, de plus, distillé le chlorure Se^2Cl^2 en plongeant le fond de la cornue qui le contenait dans un bain d'huile à 300°, température à laquelle ce chlorure doit se dissocier en sélénium et chlore libres, d'après MM. Evans et Ramsay. Or, sur 70 grammes de chlorure Se^2Cl^2, j'ai recueilli, par distillation, 51 grammes de ce composé liquide inaltéré, et il s'est formé du sélénium qui est resté au fond de la cornue, et du chlore qui a donné du chlorure $SeCl^4$ solide avec une partie du sous-chlorure distillé.

Comme l'ont fait remarquer MM. Evans et Ramsay, la densité de vapeur correspondant à Se^2Cl^2 correspondrait aussi bien à $Se^2 + Cl^2$ dissociés; mais l'expérience que je viens de citer me paraît montrer que cette dissociation n'est, de toute façon, que partielle.

De ces faits et de cette discussion, il résulte que le chlorure $SeCl^4$ se dissocie en chlore libre et en sous-chlorure ; et que Se^2Cl^2, qui ne se décompose déjà que partiellement lorsqu'il n'est pas en présence d'une atmosphère de chlore, ne se décompose pas du tout lorsqu'il est en contact d'une atmosphère de ce gaz à l'état naissant.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 54. — Sur des phénols sulfoconjugués dérivés du camphre ordinaire ; par M. P. CAZENEUVE.

De nombreux chimistes se sont occupés de l'action de l'acide sulfurique sur le camphre ordinaire et ont signalé, en particulier, une huile, le *camphrène*, qui a été mal étudiée et qui apparaît en chauffant à 100° le camphre pendant quelques heures avec quatre fois son poids d'acide sulfurique concentré. Aucun ne s'est préoccupé de rechercher s'il se forme simultanément, dans cette réaction, des dérivés sulfonés avec une fonction chimique spéciale.

Reprenant cette réaction, nous avons isolé le camphrène formé qui surnage. Le liquide acide, versé dans dix fois son volume d'eau, puis filtré après repos, a été saturé à l'ébullition par le carbonate de baryum. La liqueur, filtrée pour séparer le sulfate de baryum, se colore en bleu violacé par le perchlorure de fer. Évaporée, elle donne un sel barytique difficilement cristallisable, jouissant de propriétés phénoliques et renfermant du soufre qu'on ne peut enlever à la molécule que sous l'influence de la potasse en fusion. Mais les rendements sont faibles et la purification difficile.

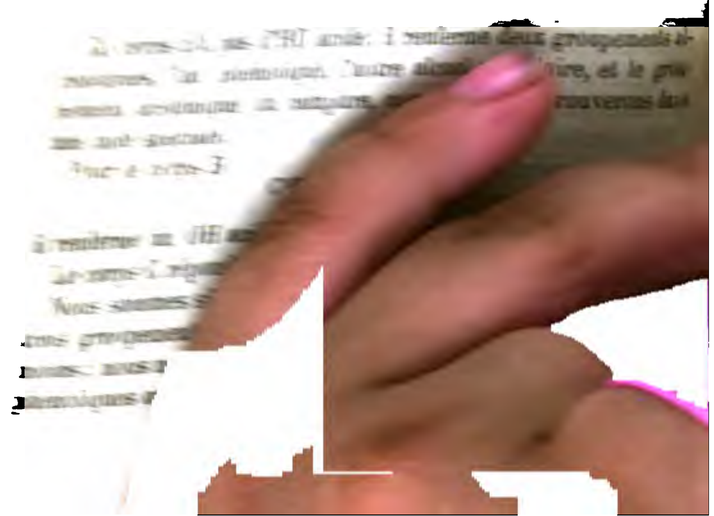
Nous nous sommes adressé au camphre monochloré, qui nous a donné de bien meilleurs résultats. En abandonnant, à la température de 30°, 100 grammes de camphre monochloré, additionné de 500 grammes d'acide sulfurique concentré, on voit se dégager lentement un mélange de gaz chlorhydrique et sulfureux et d'une certaine proportion de chlorure de méthyle ; à la température ordinaire, la réaction a lieu, mais plus lentement ; à la température de 50°, on obtient au bout de 36 heures le même résultat, mais le corps C signalé plus loin n'apparaît pas constamment, et la proportion du corps D augmente. Le liquide sulfurique jaune rougeâtre est débarrassé des gaz par un courant d'air, puis versé dans dix fois son volume d'eau. On filtre après repos, et l'on sature à l'ébullition par le carbonate de baryum. Le liquide filtré renferme quatre composés qu'on peut séparer de la façon suivante :

« On évapore à 500 centimètres cubes au bain-marie, on ajoute un peu de noir lavé, on filtre, on concentre encore, et l'on met au froid à cristalliser.

« On essore les cristaux, constitués par deux composés qu'on peut isoler l'un de l'autre, par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 70°, qui donnent finalement, par refroidissement, des cristaux purs d'un corps que nous désignerons provisoirement par A, lequel ne renferme pas de baryte. L'alcool-mère renferme un corps qu'on obtient en l'évaporant à siccité, puis faisant plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. Ce corps B est un sel barytique.

« La solution de ces corps se colore magnifiquement en bleu par le perchlorure de fer.

« Le liquide-mère, d'où les corps A et B ont été séparés, est évaporé à siccité au bain-marie, puis repris par l'alcool à 70° bouillant, qui laisse insoluble un troisième corps C, sel barytique se colorant en violet par le perchlorure de fer. L'alcool-mère, évaporé lentement, abandonne encore une certaine proportion du corps B. Finalement on obtient un sirop incristallisable renfermant un quatrième composé D, qu'on isole par précipitation avec



corps, qui ne se produit que dans la proportion de 2 0/0 environ, ɔique constamment, n'a pu être étudié encore suffisamment.

ـe corps D, très difficile à purifier, renferme également un ou ısieurs OH phénoliques ou alcooliques, et un ou plusieurs)^2.OH. Nous ne sommes pas encore fixés sur la formule exacte.

Nous appelons ces composés des *camphosulfophénols.*

En résumé, l'acide sulfurique concentré à froid donne avec le mphre monochloré, que nous avons envisagé comme un éther ılorhydrique d'un oxycamphre s'écrivant $C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH.OH\\ |\\ CO\end{array}\right.$, un ısemble de composés sulfoconjugués jouissant de la fonction hénolique. Cette formation démontre d'une façon péremptoire ue la série térébénique renferme le noyau benzine, et n'est qu'un ameau de la série aromatique, comme l'admet depuis longtemps I. Berthelot. La formule du camphre en chaîne ouverte n'est pas dmissible.

Il est dans tous les cas très particulier de voir la fonction phé-ıolique engendrée par fixation sur le noyau aromatique des OH le l'acide sulfurique. Le fait nous paraît absolument nouveau.

N° 55. — Réclamation de MM. Vincent et Delachanal, au sujet du dosage de l'acétone contenue dans les méthylènes.

Dans la séance de la Société chimique du 18 janvier 1889, nous avons présenté une note relative au dosage de l'acétone, en ajoutant un excès de liqueur d'iode, et dosant l'iode resté libre au moyen de l'hyposulfite de soude.

Dans la séance du 22 février suivant, Messinger a *adressé à* la Société une réclamation de priorité, et le bulletin n° 9 *(T. L. I.)* donnait le détail du procédé qu'il avait publié le 28 *novembre* 1888 à la Société chimique de Berlin.





dans l'iodure de potassium. On obtient ainsi de l'iodoforme en quantité correspondante à la proportion d'acétone; puis on évalue au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de soude la quantité d'iode qui n'a pas réagi et qu'on remet en liberté par l'acide sulfurique étendu.

« On en déduit la quantité d'iode employée pour la transformation de l'acétone en iodoforme, et conséquemment la proportion d'acétone dans l'alcool méthylique essayé.

« Cette méthode a été vérifiée sur des mélanges synthétiques préparés avec de l'acétone pure, et elle a permis d'évaluer avec exactitude des millièmes d'acétone. »

N° 56. — Extraction du raffinose des mélasses; par M. L. LINDET.

Plusieurs auteurs (MM. Loiseau, Tollens, Scheibler, etc.) ont étudié le raffinose et se sont adressés, pour obtenir ce sucre, à des mélasses de raffinerie où il avait spontanément ou plutôt accidentellement cristallisé. Les cas où le raffinose cristallise de cette façon sont rares; il faut en effet que la mélasse en contienne au moins de 12 à 15 0/0, et même dans ces conditions la cristallisation est si lente qu'il faut attendre près de deux ans pour qu'elle soit à peu près complète.

Il est donc intéressant de trouver une méthode qui permette d'extraire le raffinose à coup sûr, et cela, quelle que soit la richesse en raffinose de la mélasse considérée.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour obtenir ce résultat, et il convient tout d'abord d'en citer une, due à M. Scheibler (1), et qui repose sur la différence de solubilité que possèdent, dans l'alcool méthylique absolu, le raffinose d'une part, le saccharose d'une autre (100^{cc} d'alcool méthylique anhydre dissolvent, d'après M. Scheibler, $9^{g},5$ de raffinose ou $0^{gr},4$ de saccharose). Mais la solubilité de ce dernier sucre augmente très rapidement avec l'état d'hydratation de l'alcool; en sorte que quand on traite une mélasse, qu'il est impossible de dessécher complètement, par l'alcool méthylique absolu, l'alcool s'hydrate et dissout de grandes quantités de saccharose. Sans doute on peut prendre comme matière première le sucre pointu, qu'il est plus facile de dessécher, mais ce sucre pointu ne contient pas une quantité suffisante de raffinose. En outre, surtout quand l'alcool se trouve étendu, le

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. 18, p. 1409, et *Bull. Soc. chim.*, t. 45, p. 897.

raffinose entraine dans sa solubilité une certaine quantité de saccharose.

Une autre méthode, indiquée également par Scheibler (1), consiste à précipiter la mélasse par une quantité de strontiane suffisante pour former le sucrate monostrontique et laisser à l'état soluble le raffinose; il convient de recommencer plusieurs fois cette opération. Mais il est facile de s'apercevoir que, dans ces conditions, on accumule le raffinose dans les derniers produits, c'est-à-dire là où il est plus difficile de l'extraire.

Enfin il convient de citer deux autres méthodes, l'une proposée par M. de Lippmann (2) (précipitation par le sous-acétate de plomb ammoniacal), l'autre par M. Pellet (3) (précipitation par le sous-acétate en présence de l'alcool à 85°).

Toutes ces méthodes ont un défaut commun, c'est qu'elles s'adressent à la mélasse elle-même, au lieu de s'adresser à la mélasse préalablement purifiée, c'est-à-dire décolorée et débarrassée des matières étrangères qui la souillent et empêchent le sucre de cristalliser. Il est en effet indispensable, avant de chercher à séparer le raffinose du saccharose, de déféquer la mélasse.

On ne saurait produire cette défécation au moyen du sous-acétate de plomb, qui donnerait, après la précipitation du plomb par l'hydrogène sulfuré, naissance à de l'acide acétique; cet acide invertirait les sucres pendant l'évaporation des liqueurs.

Au lieu d'employer le sous-acétate de plomb, j'ai eu l'idée d'employer le sulfate de bioxyde de mercure, qui produit le même effet, donne naissance à un produit complexe, de même nature que le précipité plombique, et décolore la mélasse quelquefois partiellement, quelquefois d'une façon complète.

La mélasse étendue de cinq à six fois son poids d'eau est agitée à froid avec du sulfate de mercure (environ 5 0/0 du poids de la mélasse employée); on filtre et on sature l'acide sulfurique qui provient de la décomposition du sulfate de mercure, par l'eau de baryte. Le sulfate de baryte entraîne encore une certaine quantité de matières étrangères; on fait bouillir en maintenant toujours une certaine alcalinité, de façon à éviter d'invertir les sucres, de façon également à précipiter à l'état de sous-sel verdâtre les dernières traces de mercure; on évapore dans le vide jusqu'à consistance de sirop et on reprend par l'alcool méthylique concentré, qui précipite de nouvelles impuretés.

(1) *Scheiblersche neue Zeitschrift*, numéro du 17 novembre 1886.

(2) *Journal des fabricants de sucre*, 1885, n° 18 (Deutsche Zurkerindustrie).

(3) *Journal des fabricants de sucre*, 1885, n° 22.

On obtient alors une liqueur méthylique peu colorée, sur laquelle il convient maintenant d'opérer la séparation des deux sucres. Si la liqueur est pauvre en raffinose, on pourra évaporer l'alcool, laisser cristalliser le saccharose, qui, débarrassé de ses impuretés, se dépose aisément, et reprendre les sirops d'égout de cette cristallisation par l'alcool méthylique.

La séparation du saccharose et du raffinose repose alors sur les trois opérations suivantes :

1° Déshydratation de la solution méthylique ;

2° Précipitation de cette solution par l'alcool ordinaire ;

3° Cristallisation du précipité dans l'alcool éthylique à 80-85°.

Ces trois opérations ont pour effet d'enrichir graduellement le produit en raffinose, ainsi que je vais le montrer.

La solution méthylique est placée dans un grand ballon tubulé ; le ballon est chauffé au bain-marie, et les vapeurs alcooliques, entraînant une certaine quantité de vapeur d'eau, se rendent dans un premier serpentin qui les condense et les dirige dans un ballon rempli de chaux vive et chauffé également au bain-marie. Là, l'alcool se déshydrate et sort du ballon à l'état de vapeurs, qui vont se condenser dans un second réfrigérant. De ce réfrigérant, les liquides alcooliques sont continuellement ramenés vers la solution sucrée, au moyen d'un tube qui passe dans la tubulure du ballon générateur. On place naturellement, dans le circuit de l'appareil, un tube de sûreté, et l'appareil, ainsi disposé, fonctionne d'une façon automatique. La solution sucrée se déshydrate graduellement, et l'on voit le saccharose, qui est d'autant moins soluble dans l'alcool méthylique que celui-ci est plus concentré, se déposer par cristallisation. La liqueur se trouve donc de cette façon enrichie en raffinose, et l'on réalise, d'une manière avantageuse, ce que réalise difficilement le traitement indiqué par M. Scheibler, de la matière desséchée par l'alcool méthylique absolu.

On ne saurait cependant aboutir à la déshydratation complète de l'alcool, à cause de l'énergie avec laquelle les sucres retiennent l'eau ; mais on arrive à un enrichissement tel que, si l'on vient à ajouter à la solution méthylique de l'alcool éthylique, on précipite un sucre très riche en raffinose. Le raffinose, qui était soluble à 11,4 0/0 dans l'alcool méthylique à 95°, n'est plus soluble qu'à 0,06 dans l'alcool ordinaire. Le saccharose, qui se dissolvait à 0,04 dans l'alcool méthylique, a une solubilité dix fois plus grande dans l'alcool éthylique, et l'on conçoit que, par son peu de solubilité, le raffinose se précipite abondamment par l'addition d'alcool éthylique.

Il ne reste plus qu'à reprendre le précipité sirupeux par l'eau et à le faire cristalliser, mais il vaut mieux le reprendre par l'alcool à 80-85°. Le degré de l'alcool qu'il convient alors d'employer n'est pas indifférent. On voit, en effet, la solubilité du saccharose augmenter rapidement avec l'état d'hydratation de l'alcool, tandis que le raffinose ne change guère de solubilité dans les mêmes conditions ; en sorte qu'il est facile de loger tout le saccharose dans les liqueurs-mères, lorsque l'on a soin de prendre un alcool suffisamment étendu. D'ailleurs le tableau suivant rend compte de ce fait, en montrant la quantité de saccharose et de raffinose que dissolvent 100 centimètres d'alcool de différentes concentrations.

	Saccharose.	Raffinose.
Alcool à 95°	0.30	0.06
— à 90°	1.00	0.08
— à 85°	2.23	0.10
— à 80°	6.20	0.21

Il convient cependant de reconnaître que les solubilités des deux sucres réunis ne sont pas les mêmes que quand ils sont isolés. Le raffinose entraine toujours dans sa solubilité un peu de saccharose et réciproquement le saccharose augmente la solubilité du raffinose dans un véhicule déterminé ; mais le sens des réactions reste toujours le même.

Il y a là, probablement, la preuve indirecte de l'existence de combinaisons entre le saccharose et le raffinose. La production, dans les raffineries, du sucre pointu, dans lequel la forme cristalline du sucre est profondément modifiée par le fait même de la présence du raffinose, permet encore de constater la formation de ces combinaisons.

N° 57. — Sur les dérivés chlorés des amylamines ; par M. A. BERG.

En faisant agir le chlore, le brome et l'iode sur les solutions aqueuses de méthylamine et d'éthylamine, Wurtz découvrit en 1850 les dérivés dichlorés, dibromés et diiodés de ces bases (1).

Tcherniac a donné, en 1875, un procédé de préparation de la dichloréthylamine, qui consiste à distiller le chlorhydrate de cette base avec un grand excès de chlorure de chaux réduit en bouillie épaisse (2).

Dans cette préparation, Tcherniac a remarqué que lorsqu'on

(1) WURTZ, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. **30**, 1850, p. 454, 474 et suiv.
(2) TCHERNIAC, *Bull. Soc. chim.*, t. **24**, 1875, p. 451, et t. **25**, 1876, p. 160.

employait une quantité insuffisante de chlorure de chaux, le produit obtenu était beaucoup plus altérable et déposait des cristaux dans peu de temps. Il admet que cette altérabilité est due à la présence soit d'hypochlorite d'éthylamine, soit de monochloréthylamine. Il n'a pas obtenu ce dernier composé.

Köhler, par un procédé analogue à celui de Tcherniac, a obtenu la dichlorométhylamine (1).

Enfin, Raschig a préparé l'iododiméthylamine.

Depuis cette époque, aucun autre composé de cette nature n'a été décrit. Je crois donc utile de faire connaître trois dérivés chlorés que j'ai obtenus en faisant agir les hypochlorites sur les chlorhydrates de mono- et de diamylamine : la monochloramylamine, la dichloramylamine et la chlorodiamylamine, représentées par les formules :

$$Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\Cl\end{cases},\quad Az\begin{cases}C^5H^{11}\\Cl\\Cl\end{cases},\quad Az\begin{cases}C^5H^{11}\\C^5H^{11}\\Cl\end{cases}.$$

Les bases qui ont servi à cette étude ont été préparées en faisant agir l'ammoniaque, en solution dans l'alcool faible, sur le chlorure d'amyle, dérivé de l'alcool amylique de fermentation, par une méthode que je décrirai dans une prochaine communication.

Ces corps sont des liquides insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, se décomposant facilement sous l'action de la chaleur, et pouvant donner lieu à des explosions, d'ailleurs peu violentes. Aussi ne peut-on y doser le chlore par les méthodes ordinaires.

Pour effectuer ce dosage, je me suis basé sur la propriété qu'a l'éthylate de sodium de leur enlever complètement le chlore, même à froid, à l'état de chlorure de sodium.

Voici comment il convient d'opérer. La substance étant pesée dans un petit tube taré, on introduit ce dernier dans un matras contenant un peu d'alcool absolu, puis on ajoute une solution dans l'alcool d'un poids de sodium suffisant pour enlever tout le chlore. Au bout de quelques secondes le liquide se trouble et laisse déposer du chlorure de sodium. On porte quelques instants à une température voisine de l'ébullition, on ajoute de l'eau, on chasse l'alcool par ébullition, puis, après avoir acidulé par l'acide nitrique et filtré si cela est nécessaire, on précipite par le nitrate d'argent et on termine comme à l'ordinaire.

Ces corps chlorés ont une odeur désagréable rappelant celle de

(1) Köhler, *Deutsch. chem. Ges.*, 1879, p. 771 et 1869.

la dichloréthylamine, mais moins forte. Ils agissent assez énergiquement sur l'organisme, surtout la dichloramylamine, et l'inhalation prolongée de leurs vapeurs occasionne des maux de tête et des vertiges.

Traités en solution éthérée par l'acide chlorhydrique gazeux ou dissous dans l'éther, ils régénèrent avec dégagement de chlore le chlorhydrate de la base correspondante :

$$Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\Cl\end{cases} + 2HCl = Cl^2 + HCl.Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\H\end{cases}.$$

Le même fait se produit lorsqu'on les chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré. Cette réaction est très curieuse, en ce sens qu'elle est, je crois, le seul exemple connu d'une substitution d'hydrogène au chlore, effectuée par l'action de l'acide chlorhydrique.

Ce fait paraît général pour les dérivés chlorés des amines. Je l'ai constaté pour la dichloréthylamine, qui donne également du chlore et du chlorhydrate d'éthylamine. En opérant cette réaction au soleil, il s'est produit une inflammation due à l'action du chlore dégagé sur l'éther (1).

Monochloramylamine. — Ce corps est un homologue supérieur de la monochloréthylamine entrevue par Tcherniac. On l'obtient en traitant une solution neutre de chlorhydrate d'amylamine par une quantité calculée d'une solution d'hypochlorite de soude neutre, contenant 2 atomes de chlore actif pour 1 molécule de chlorhydrate. Il est probable que la réaction se fait en deux phases, avec production transitoire d'hypochlorite d'amylamine :

$$HCl.Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\H\end{cases} + NaOCl = NaCl + ClOH.Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\H\end{cases},$$

$$ClOH.Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\H\end{cases} = H^2O + Az\begin{cases}C^5H^{11}\\H\\Cl\end{cases}.$$

On sépare la couche huileuse surnageante, qui se rassemble par

(1) Les chlorhydrates obtenus dans ces réactions m'ont donné les teneurs suivantes en chlore :

	Trouvé.	Théorie.
Pour la monochloramylamine..............	29.3	28.74
Pour la dichloramylamine................	28.2	»
Pour la chlorodiamylamine...............	18.51	18.34
Pour la dichloréthylamine...............	43.9	44.7

le repos, on la lave à plusieurs reprises à l'eau, puis on la sèche sur le sulfate de soude anhydre.

C'est un liquide huileux, faiblement coloré en jaune et possédant une odeur désagréable et faible d'abord, puis très piquante. Sa saveur est également piquante. Ce corps est plus léger que l'eau : sa densité à 0° est 0,968. Il est très peu stable. Du jour au lendemain, il se solidifie en partie, en même temps qu'il prend l'odeur du dérivé dichloré. Cette décomposition, qui n'est d'abord que partielle, devient parfois tumultueuse au bout d'un certain temps. Elle se produit également avec une violente ébullition lorsqu'on chauffe légèrement quelques gouttes de la substance dans un tube à essai.

La partie solide qui se forme dans cette décomposition est constituée par du chlorhydrate d'amylamine. Il est probable que, dans cette réaction, la monochloramylamine se scinde en amylamine et dichloramylamine, qui réagissent ensuite l'une sur l'autre, comme je l'ai constaté, en donnant du chlorhydrate d'amylamine et un liquide dont l'étude n'est pas achevée.

Cette décomposition si facile empêche de prendre le point d'ébullition, même dans le vide.

Le dosage du chlore a donné le nombre 31,03 0/0, au lieu de 29,17 qu'exige la théorie. L'écart est dû à l'altérabilité du corps et à la présence d'une petite quantité du dérivé dichloré.

Sous l'action des acides étendus, la monochloramylamine donne un sel d'amylamine et de la dichloramylamine.

Dichloramylamine. — On peut l'obtenir dans la décomposition du dérivé monochloré par les acides étendus, ou bien en traitant une solution de 1 molécule de chlorhydrate d'amylamine, additionnée de 1 molécule d'acide chlorhydrique, par une quantité d'hypochlorite de soude contenant 2 molécules de chlore actif :

$$HCl.Az\begin{cases} C^5H^{11} \\ H \\ H \end{cases} + HCl + 2NaOCl = 2NaCl + 2H^2O + Az\begin{cases} C^5H^{11} \\ Cl \\ Cl \end{cases}.$$

Mais il est plus commode d'employer le procédé donné par Tcherniac pour préparer la dichloréthylamine. On obtient ainsi un meilleur rendement que par le procédé ci-dessus. La dichloramylamine est entraînée dans les premières portions de liquide distillées.

Le liquide huileux obtenu est séparé, lavé avec une solution faible d'hyposulfite de soude, pour lui enlever le chlore, puis avec de l'acide sulfurique au 1/20, enfin à l'eau et séché sur le sulfate de

soude anhydre. Ces lavages sont rendus pénibles à cause de la densité du corps, densité qui est voisine à 15° de celle de l'eau. On y remédie en saturant de sulfate de soude les liqueurs de lavage.

La dichloramylamine constitue un liquide huileux, jaune d'or, possédant une odeur forte, irritante, qui rappelle l'acide hypochloreux. Elle est beaucoup plus stable que la monochloramylamine, et se conserve bien quand elle est pure. Sa densité à zéro est 1,063. Elle distille sans altération dans le vide et bout alors à 49°, sous une pression de 14 millimètres et à 58° sous la pression de 22 millimètres.

Chauffée en petite quantité dans un tube à essai, elle bout vers 142°, mais en se décomposant en grande partie. Si on cherche à en distiller une dizaine de grammes, il se produit une ébullition de plus en plus tumultueuse, qui se continue même lorsqu'on retire le feu ; le produit se charbonne, et il peut se produire une explosion peu violente. Sa vapeur surchauffée détone faiblement.

Le dosage du chlore a donné 45,54 0/0, la théorie exigeant 45,45. Les acides étendus n'agissent pas à froid sur ce corps.

Lorsqu'on mélange une molécule de dichloramylamine et deux molécules d'amylamine sèche, le mélange s'échauffe fortement, entre en ébullition si l'on ne refroidit pas ; des gaz se dégagent en petite quantité et la matière se solidifie en partie. Si l'on chauffe ensuite au bain-marie pendant une heure ou deux pour achever la réaction, en reprenant par l'eau, on dissout du chlorhydrate d'amylamine, et il surnage un liquide d'odeur pénétrante dont je m'occupe actuellement.

Chlorodiamylamine. — Ce corps s'obtient aisément en ajoutant à une solution tiède d'une molécule de chlorhydrate de diamylamine une solution neutre d'hypochlorite de soude, contenant une molécule de chlore actif. Ici encore il doit y avoir formation momentanée d'hypochlorite de diamylamine. On sépare la couche surnageante, que l'on lave à l'hyposulfite de soude faible , à l'acide sulfurique faible, à l'eau, et que l'on sèche sur le sulfate de soude.

On obtient ainsi un liquide huileux incolore ou presque incolore, d'odeur faible, un peu vireuse. Sa densité à zéro est 0,897. Il se solidifie en une masse blanche à —20°. Ce corps s'altère lentement en déposant des paillettes cristallines, qui ont l'aspect du chlorhydrate de diamylamine. Quelques gouttes chauffées dans un tube à essai se décomposent avant d'entrer en ébullition avec une série de petites explosions. Dans le vide, la distillation se fait sans décom-

position, et le point d'ébullition est 89° pour une pression de 12 millimètres.

Un poids de $0^{gr},785$ de matière a donné $0^{gr},546$ de chlorure d'argent, ce qui correspond à 18,38 0/0 de chlore, la théorie exigeant 18,51.

Mélangée à l'amylamine, la chlorodiamylamine ne réagit pas à froid; mais au bain-marie la masse se solidifie en laissant échapper un peu de gaz. Les produits de la réaction n'ont pas encore été étudiés.

(Travail fait au laboratoire de chimie industrielle, Faculté des sciences de Marseille.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE GÉNÉRALE.

La loi périodique des éléments chimiques; MENDELÉEFF (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 634-656). — Conférence faite à la Société chimique anglaise, le 4 juin 1889; ce mémoire étant tout didactique, nous nous bornerons à en citer le titre, ou à renvoyer à un extrait récemment publié en français (*Rev. gén. des Sc.*, t. **1**, p. 22). Disons seulement que l'auteur en terminant repousse la notion de la constance de l'atomicité, sauf peut-être pour le carbone. L. B.

Sur le poids moléculaire des métaux; W. RAMSAY (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 521). — L'auteur a cherché à déterminer le poids moléculaire des divers métaux en les dissolvant dans le mercure et mesurant l'abaissement de la force élastique de la vapeur de mercure causée par cette addition. On sait, que d'après une loi découverte par M. Raoult, si l'on appelle x le poids moléculaire d'une substance, M celui de son dissolvant, p la tension de vapeur du dissolvant pur, d la diminution de tension de vapeur occasionnée par la dissolution de la substance, enfin P le poids de substance contenue dans 100 grammes de solution, on a :

$$x = \frac{MPp}{100\,d}.$$

Ici le dissolvant est le mercure; quel nombre faut-il prendre

pour son poids moléculaire M? L'auteur admet que ce nombre n'est autre que son poids atomique; il s'appuie sur la densité de vapeur et aussi sur des considérations thermodynamiques dues à MM. Kundt et Warburg, (*Pogg. Ann.*, t. **127**, p. 497 et t. **135**, p. 337 et 527). Donc, puisque l'on a M=200, la formule devient

$$x=\frac{2Pp}{d}.$$

Voici la disposition à laquelle, après divers essais, s'est arrêté l'auteur pour mesurer la dépression. L'amalgame à étudier est placé dans un tube en U dont une des branches est très courte et fermée (tube de Mariotte), tandis que la longue branche s'ouvre à air libre. Le tube de Mariotte est placé dans un matras d'essayeur où l'on fait bouillir du mercure; afin d'être sûr que l'amalgame est bien chauffé à la température d'ébullition du mercure sous la pression atmosphérique, l'auteur plaçait dans le matras, côte à côte avec le tube à amalgame, un tube semblable garni de mercure pur; pendant l'opération, le niveau devait évidemment rester le même dans les deux branches de ce dernier tube.

Les amalgames étaient préparés, soit par mélange direct du métal avec le mercure, soit par électrolyse de solutions concentrées des chlorures, en ayant soin d'employer une électrode en mercure. On introduisait dans le tube de Mariotte assez d'amalgame de composition connue pour remplir la courte branche de la courbure. Le vide était fait soigneusement dans ce tube. Pendant l'opération, on mesurait la différence de niveau dans les deux branches au cathétomètre; la correction de capillarité était négligée par l'auteur, à cause de la compensation partielle dans les deux branches, comme dans le baromètre de Gay-Lussac. Nous renvoyons au mémoire original pour la figure de l'appareil et pour les détails expérimentaux.

L'auteur a ainsi trouvé que pour les éléments lithium, magnésium, manganèse, zinc, cadmium, gallium, étain, plomb, bismuth, argent, or, le poids moléculaire est précisément égal au poids atomique. Le sodium, le potassium et le thallium ont fourni des poids moléculaires calculés sensiblement inférieurs au poids atomique, et du reste variables avec la concentration des amalgames. Le baryum et le calcium ont donné des chiffres correspondant à peu près à la moitié du poids atomique. L'antimoine à l'état d'amalgame à 1,2 0/0 donne un poids moléculaire 136,5 au lieu de 120,3 poids atomique; à mesure que l'amalgame s'enrichit, on trouve que le poids moléculaire s'élève (à 3,2 0/0, 301,2.)

Il y a lieu de comparer ces résultats avec ceux qui ont été obtenus d'après la méthode cryoscopique de Raoult, en prenant comme dissolvant l'étain, le sodium ou le mercure, par MM. Heycock et Neville (*Chem. soc.* t. **55**, p. 666.) et G. Tammann (*Zeit. f. phys. Ch.* 188, t. **3**, p. 441). L. B.

Sur l'abaissement du point de solidification du sodium causé par l'addition d'autres métaux ; C. T. HEYCOCK et **F. H. NEVILLE** (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 666). — Les auteurs, appliquant la loi de Raoult, ont d'abord étudié l'abaissement du point de solidification de l'étain causé par l'addition de divers métaux (sodium, aluminium, cuivre, zinc, argent, cadmium, antimoine, or, mercure, thallium, plomb, bismuth). La plupart de ces métaux ont fourni une dépression atomique sensiblement constante, 2,1 à 2,8 ; il y a eu exception pour l'aluminium, qui produit une dépression de 1,34, et pour l'antimoine, qui agit en sens inverse des autres métaux, dépression atomique — 2,3. Ces expériences seront poursuivies.

Les essais décrits en détail dans le présent mémoire sont relatifs à l'emploi du sodium comme dissolvant; l'opération se fait dans un creuset de fonte. La masse de sodium était continuellement remuée par un agitateur annulaire automatique et recouverte d'une couche de paraffine.

Il est à remarquer que le sodium, même lorsqu'on le porte à 250°, ne dissout qu'un petit nombre de métaux, or, lithium, potassium, mercure, thallium, indium; le plomb et le cadmium sont à peine solubles; le zinc, l'étain, l'aluminium, le magnésium, l'argent, le platine, le fer, sont insolubles. Pour essayer la solubilité des métaux dans le sodium, on traitait un fragment d'alliage par l'alcool absolu; le métal se séparait à l'état de poudre, généralement cristalline.

Or. — Se dissout aisément dans le sodium un peu au-dessus du point de fusion de celui-ci. L'abaissement atomique du point de congélation est sensiblement constant, 4,5 en moyenne, quelle que soit la quantité d'or dissous. Le sodium est saturé d'or lorsque la composition de l'alliage est à peu près $Na^{200}Au^{7}$; ce dernier alliage se solidifie à 81°,9.

Traités par l'alcool absolu, les alliages or-sodium laissent un résidu d'or en fines aiguilles; ces alliages offrent un peu le phénomène de la liquation; leur densité est sensiblement la moyenne de celle des composants.

Thallium. — Se dissout aisément dans le sodium chauffé à 120°; on trouve une dépression atomique assez constante de 4,3 environ.

Mercure. — La combinaison est, comme on sait, accompagnée d'un vif dégagement de chaleur. Dépression atomique, 4,3 environ. L'auteur a fait aussi quelques expériences sur l'addition au sodium d'un amalgame de thallium; il trouve ainsi une dépression atomique moyenne de 4,2 environ.

Cadmium. — Très peu soluble dans le sodium, même vers 250°. Dépression atomique, 3,7 en moyenne; elle décroît de 3,9 à 3,1 lorsqu'on augmente la proportion de cadmium.

Potassium. — Donne, comme on sait, un alliage liquide. Il convient d'opérer dans une atmosphère d'azote. Dépression atomique, 3,5 environ.

Lithium. — L'expérience est difficile, à cause de la faible densité et de l'oxydabilité du métal; de plus, celui-ci attaque le fer. Il faut opérer sans paraffine, dans le gaz azote, et se servir d'un vase de verre placé dans le creuset de fonte. Dépression atomique très faible, 1,1 à 1,2.

Argent, zinc. — Insolubles.

Plomb. — Très peu soluble. Dépression atomique, 4,6.

Indium. — Aisément soluble. Dépression atomique, 3,5.

Les auteurs ont encore expérimenté en se servant du potassium comme dissolvant; ils trouvent ainsi les dépressions atomiques 1,6 à 1,8 pour le sodium, le thallium et l'or. L. B.

Sur la nomenclature des composés inorganiques; O. von der PFORDTEN. (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3352). — Pour nommer les composés inorganiques, on emploie actuellement trois systèmes en concurrence :

1° On se sert des termes : sous-chlorure, chlorure (chloride), perchlorure; sous-oxyde, oxydule, oxyde, peroxyde; sels d'oxydule, d'oxyde, de peroxyde, etc.

2° On fait usage d'un changement de voyelle; exemple : sels ferreux, sels ferriques (ferro- et ferri-sels).

3° On emploie (assez arbitrairement) des préfixes tirés du grec; proto- ou mono-, di-, tri-, tétra-, etc.

L'auteur propose d'unifier la nomenclature en rejetant les deux premiers systèmes; il indique les raisons à l'appui de sa proposition et adopte la règle générale suivante :

Employer comme termes distinctifs, des préfixes tirés du grec, lesquels désigneront toujours, non pas le nombre d'atomes de chlore,

d'oxygène, etc., fixés au corps principal, mais le nombre d'atomicités saturées dans celui-ci.

Voici comment l'auteur propose d'appliquer cette règle.

Composés binaires. — Lorsque le corps électronégatif est monoatomique, pas de difficulté, on conservera la nomenclature habituelle : *monochlorure d'argent, dichlorure* et *trichlorure de fer, tétrachlorure de silicium, pentachlorure de phosphore, hexachlorure de molybdène.*

Si l'élément électronégatif est diatomique, on emploiera le préfixe correspondant à une quantité équivalente de chlore ; ainsi on appellera P^2O^3, *trioxyde de phosphore ;* P^2S^5, *pentasulfure de phosphore ;* SO^3 *hexoxyde de soufre.* De même, si M est un corps monoatomique, M^2O est un monoxyde, etc.

On suivrait une règle analogue si le corps électronégatif était triatomique. Ainsi : $TiCl^3$, *trichlorure de titane ;* $TiCl^4$, *tétrachlorure de titane ;* Ti Az, *triazoture de titane ;* Ti^3Az^4, *tétrazoture de titane.*

Composés ternaires, etc. — Pour la nomenclature des oxydes salins, l'auteur adopte une règle peut-être moins rationnelle que les précédentes ; ainsi Fe^3O^4 intermédiaire entre le monoxyde et le trioxyde de fer est le *trimonoxyde de fer ;* Pb^3O^4 est le *dimonoxyde de plomb.*

Les composés ternaires, tels que les oxychlorures, sont ainsi nommés ; MoO^2Cl^2, *tétroxydichlorure de molybdène ;* $TuOCl^4$, *dioxytétrachlorure de tungstène,* $SOCl^2$, *dioxydichlorure de soufre.* Dans certains cas, où il ne pourrait y avoir ambiguïté, on pourrait abréger et dire $SOCl^2$: *tétroxychlorure de soufre ;* SO^2Cl^2 *hexoxychlorure de soufre.*

Pour nommer les sels neutres normaux, l'auteur se sert du même préfixe que pour l'oxyde ou le chlorure correspondant : $FeSO^4$, *disulfate de fer ;* $Fe^2(SO^4)^3$, *trisulfate de fer.*

Les sels acides normaux seraient ainsi nommés : $KHSO^4$, *hydrosulfate de potassium.*

Quant aux anhydrosels, l'acide normal étant désigné par la lettre α, ses anhydrides partiels seraient désignés par β, γ, δ, etc., suivant le nombre de molécules d'ortho-acide qui se sont unies avec élimination d'eau. Ainsi, $K^2Cr^2O^7$ est le *β-chromate de potassium ;* $Na^2Bo^4O^7$ le *δ-borate de sodium ;* $(AzH^4)^6Mo^7O^{24}$, le *η-molybdate d'ammonium.*

L. B.

Sur la dissociation des hydrates salins et sur l'état de l'eau combinée ; W. MÜLLER-ERZBACH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3181). — L'auteur rassemble dans l'énumé-

ration suivante ce qu'on sait relativement à l'énergie plus ou moins grande avec laquelle chacune des molécules d'eau de cristallisation est retenue par les sels ; ces données résultent des observations de l'auteur et de MM. Lescœur et Mathurin sur les tensions de dissociation dans l'efflorescence, et de celles de M. Roozeboom sur la solubilité des sels. Dans les formules, les molécules d'eau séparées par le signe + sont rangées de telle sorte que celles qui partent les premières sont écrites le plus loin du sel anhydre.

Phosphate disodique, $Na^2HPO^4 + 2H^2O + 5H^2O + 5H^2O$.

Carbonate de sodium, $Na^2CO^3 + H^2O + 9H^2O$.

Borax, $Na^2Bo^4O^7 + 5H^2O + 5H^2O$.

Sulfate de sodium, $Na^2SO^4 + 10H^2O$.

Sulfate de magnésium, sulfate de nickel, sulfate de cobalt, $MSO^4 + H^2O + 5H^2O + H^2O$.

Sulfate ferreux, $FeSO^4 + H^2O + 3H^2O + 3H^2O$.

Sulfate de zinc, $ZnSO^4 + H^2O + H^2O + 5H^2O$.

Sulfate de cuivre, $CuSO^4 + H^2O + H^2O + H^2O + 2H^2O$.

Sulfate manganeux, $MnSO^4 + H^2O + H^2O + 3H^2O$.

Chlorure de calcium, $CaCl^2 + H^2O + H^2O + 2H^2O + 2H^2O$.

Chlorure de magnésium, $MgCl^2 + 4H^2O + 2H^2O$.

Chlorure de cobalt, $CoCl^2 + 2H^2O + 4H^2O$.

Bromure de sodium, $NaBr + 4H^2O$.

Chlorures de manganèse ou de baryum, $MCl^2 + H^2O + H^2O$.

Hyposulfite de sodium, $Na^2S^2O^3 + 2H^2O + 3H^2O$.

Acétate de plomb, $Pb(C^2H^3O^2)^2 + 3H^2O$.

Acétate de sodium, $NaC^2H^3O^2 + 3H^2O$.

Azotate de calcium, $Ca(AzO^3)^2 + 2H^2O + H^2O$.

Azotate de zinc, $Zn(AzO^3)^2 + 3H^2O + H^2O + H^2O$.

Aluns de potasse ou d'ammoniaque, $MAl(SO^4)^2 + 3H^2O + 9H^2O$.

Aluns alumino-sodique, chromo-potassique, $MR(SO^4)^2 + 6H^2O + 6H^2O$

Baryte, $Ba(OH)^2 + H^2O + H^2O + 5H^2O + H^2O$.

Strontiane, $Sr(OH)^2 + H^2O + 6H^2O + H^2O$. L. B.

Sur la dissociation des vapeurs d'amines ; G. J. BURCH et J. E. MARSH (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 656). — Guidés par des vues sur la représentation dans l'espace des cinq atomicités de l'azote, les auteurs sont conduits à penser que beaucoup de composés azotés sont dans un état de condensation supérieur à celui qu'exprime la formule la plus simple généralement admise ; en d'autres termes, qu'à la température ordinaire le composé est un polymère renfermant des atomes d'azote directe-

ment liés entre eux, et que, par élévation de température, la molécule complexe doit éprouver une dissociation, au moins partielle.

Dans cet ordre d'idées, les auteurs ont construit un appareil dont on trouvera la description et la figure dans le mémoire original et l'ont appliqué à l'étude de la dilatation de la vapeur de quelques amines (surtout de l'éthylamine) lorsqu'on chauffe celle-ci depuis la température ordinaire jusqu'à 100° et qu'on maintient la pression au-dessous de la pression atmosphérique. Ils ont trouvé ainsi que les vapeurs d'amines suivent la loi de Mariotte dans les limites de pression des expériences, mais que sous l'influence d'une élévation de température on observe une dilatation sensiblement supérieure à celle qui résulte de la loi de Gay-Lussac; ils y voient une confirmation de leur hypothèse. L. B.

Sur les volumes spécifiques de quelques éthers de la série oxalique; ARN. WIENS (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 289 à 319). ED. W.

Formules pour calculer le volume moléculaire des combinaisons organiques; W. LOSSEN (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **254**, p. 42 à 83). — Nous devons nous borner à signaler ces deux mémoires, contenant des tableaux trop étendus pour être reproduits. ED. W.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur le fluorure de phosphoryle; T. E. THORPE et **F. J. HAMBLY.** (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 759.) — Ce gaz a été produit d'abord par M. Moissan (*C. R.*, t. **102**, p. 1245; *Bull.*, 2e s., t. **45**, p. 861) qui faisait détoner dans l'eudiomètre un mélange de fluorure phosphoreux et d'oxygène. Depuis, M. Schulze (*Journ. prakt. Ch.*, t., **21**, p. 438) a vu qu'en chauffant des fluorures avec de l'anhydride phosphorique, il se fait de l'oxyfluorure de phosphore, qu'il n'a pas du reste étudié plus à fond.

Les auteurs ont vérifié qu'on obtient par ce moyen du fluorure de phosphoryle $POFl^3$ sensiblement pur; il convient de chauffer doucement, dans un tube de cuivre, un mélange intime de deux parties de cryolite avec trois parties d'anhydride phosphorique.

Lorsque le gaz dégagé est complètement absorbé par une lessive de soude, on peut recueillir le gaz pur sur la cuve à mercure. On a :

$$2P^2O^5 + 3NaFl = POFl^3 + 3NaPO^3.$$

C'est ainsi que MM. Kolbe et Lautemann avaient préparé de l'oxychlorure de phosphore par le sel marin et l'anhydride phosphorique. L. B.

Sur les gaz arséniure et antimoniure d'hydrogène; O. BRUNN. (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3202.) — *Action mutuelle de l'arséniure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique.* — Si l'on dirige les deux gaz dans de l'eau bouillie, parfaitement exempte d'oxygène dissous, la liqueur ne se trouble pas. Ce n'est qu'au bout de plusieurs heures qu'il commence à se déposer du sulfure d'arsenic; cet effet provient en réalité de ce qu'il y a intervention de l'oxygène de l'air, comme on le verra plus loin.

Si maintemant, on mélange les deux gaz à l'état sec, et en évitant soigneusement la présence d'oxygène, on trouve qu'il ne se produit aucune réaction, même sous l'influence de la lumière. Mais si on laisse entrer dans l'éprouvette quelques bulles d'air, on voit aussitôt se faire un dépôt de sulfure d'arsenic, même lorsqu'on opère dans une obscurité complète.

Pour étudier la cause de ce phénomène, l'auteur a rempli deux éprouvettes, l'une avec de l'arséniure d'hydrogène, bien exempt d'oxygène, sur l'eau bouillie, l'autre d'un mélange à volumes égaux d'arséniure d'hydrogène et d'air, sur l'eau aérée. Il ne s'est rien déposé à froid dans la première éprouvette, même à la lumière, tandis que, même dans l'obscurité, la seconde éprouvette était le siège d'un dépôt brun noirâtre. Si l'on fait varier les proportions des deux gaz, on trouve que si l'air est peu abondant, le précipité est floconneux, brun, et constitué par un hydrure d'arsenic, tandis que s'il y a un excès d'air, il se dépose une poudre noire d'arsenic sensiblement pur.

Ainsi, lorsque l'on mélange les deux gaz AsH^3 et H^2S en présence d'oxygène, ce dernier oxyde d'abord l'arséniure d'hydrogène à l'état d'anhydride arsénieux, et c'est par une réaction secondaire qu'il s'engendre du sulfure d'arsenic.

L'auteur a étudié ensuite l'influence de la température sur l'action réciproque de AsH^3 et de H^2S. En faisant passer le mélange dans un serpentin chauffé à diverses températures, il a constaté que la réaction commence à 230° environ. Il est probable que cet

effet est dû à ce que, à cette température, l'arséniure d'hydrogène commence à se dissocier.

En effet, si l'on fait parcourir le même serpentin par le gaz AsH^3 seul (ou dilué dans l'hydrogène), on constate que sa décomposition commence précisément à 230°.

Action mutuelle de l'antimoniure d'hydrogène et de l'acide sulfhydrique. Le gaz SbH^3 était produit par le procédé de MM. Poleck et Thümmel (*D. ch. G.*, t. **16**, p. 2445); on chauffe avec de l'eau dans un courant de gaz anhydride carbonique, 400 parties d'amalgame de sodium à 2 0/0 et 8 parties d'antimoine obtenu par réduction. L'antimoniure d'hydrogène, même dans l'obscurité, se décompose en présence de l'eau, de la potasse, de l'acide sulfurique. Aussi l'auteur le recueillait dans des ampoules sur le pétrole, qui n'exerce aucune action décomposante. Il a reconnu que les deux gaz SbH^3 et H^2S, réagissent à froid en fournissant du sulfure d'antimoine; l'action est lente dans l'obscurité, plus rapide à la lumière. A chaud l'action est plus vive encore.

En effet, l'antimoniure d'hydrogène est détruit par la chaleur seule; en se servant d'un serpentin de verre bien propre, chauffé à diverses températures, l'auteur a vérifié que la décomposition commence vers 150°. Si le verre est un peu altéré, la décomposition commence bien plus tôt; cela tient à l'influence des alcalis du verre.

Procédé pour reconnaître des traces d'antimoniure d'hydrogène dans l'arséniure d'hydrogène. — On fait passer le gaz dans un serpentin de verre chauffé par de la vapeur de pétrole à 210° environ; il se fait un dépôt noir, renfermant : arsenic, antimoine et hydrogène. On pulvérise le tube renfermant ce dépôt et on introduit la poudre dans un appareil de Marsh. On recueille le gaz dans une solution de nitrate d'argent; il se fait un dépôt d'antimoniure d'argent, tandis que l'arsenic reste dissous à l'état d'acide arsénieux. L. B.

Sur les alliages de plomb, étain, zinc et cadmium; A. P. LAURIE. (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 677.) — *Mémoire* relatif à la détermination des forces électromotrices fournies par ces alliages; l'auteur a fait en outre des observations sur la liquation des alliages de plomb et d'étain. L. B.

Sur la réduction des composés oxygénés par le magnésium; C. WINKLER (I et II) (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 44-57 et 120-130). — Dans ces deux mémoires, l'auteur étudie l'action réductrice exercée par le magnésium, à sec, sous l'influence

de la chaleur, vis-à-vis des oxydes ou carbonates des métaux appartenant aux deux premières colonnes du tableau de Mendéléeff. L'oxyde ou carbonate parfaitement sec était intimement mélangé avec de la poudre de magnésium; on chauffait d'abord quelques parcelles du mélange, pour avoir une idée de l'énergie de la réaction, puis on répétait l'opération avec de plus grandes quantités en se servant d'un tube à essai, chauffé soit au bec Bunsen, soit à la lampe d'émailleur. Quelques expériences ont aussi été faites dans un creuset de porcelaine.

Première famille. — L'auteur étudie successivement les deux groupes qui composent cette famille (métaux mono-atomiques), savoir les métaux alcalins, d'une part, et, d'autre part, des métaux lourds, cuivre, argent, or. Pour le premier groupe, vu la difficulté d'avoir des protoxydes anhydres purs, on a remplacé ceux-ci par les carbonates; quant au second groupe, on a étudié la réductibilité de ses oxydes.

$$R^2CO^3 + 3Mg = 2R + C + 3MgO, \qquad R^2O + Mg = 2R + MgO.$$

Lithium. — Un mélange de 3 atomes de magnésium avec 1 molécule de carbonate de lithium détone très violemment avec production de flammes, lorsqu'on le porte au rouge. Quelques décigrammes de mélange suffisent pour briser un tube à essai; il se fait un mélange très divisé de charbon, lithium et magnésie.

Sodium. — Avec le carbonate de sodium, la réaction est moins vive; la masse noircit lorsqu'on la chauffe, puis, au rouge, il y a tout à coup déflagration avec production de flammes jaunes. Il reste un mélange de magnésie et de charbon, tandis que le sodium se volatilise et va se recondenser partiellement en formant un miroir sur les parties froides du tube.

Potassium. — La réaction du carbonate de potassium est moins énergique et exige, pour se faire, une température un peu moins élevée, le rouge sombre. Il n'y a ni déflagration, ni volatilisation sensible du potassium. L'opération peut se faire dans un tube à combustion, au sein d'un courant d'hydrogène, ou dans une cornue tubulée en fer; mais elle ne saurait être appliquée industriellement à cause de la formation d'une certaine quantité d'oxyde de carbone.

En effet, dans le carbonate de potassium, les 3 atomes d'oxygène ne sont pas également oxydants vis-à-vis du magnésium. Si celui-ci est employé en quantité insuffisante, on aura une des réactions suivantes :

$$CO(OK)^2 + 2Mg = K^2O + C + 2MgO = 2K + CO + 2MgO.$$

En fait, c'est la seconde réaction qui se produit. L'auteur s'est assuré, en chauffant 2 atomes de magnésium avec 1 molécule de carbonate de potassium, qu'il se dégage de l'oxyde de carbone, en même temps qu'il se dépose sur les parois du tube un enduit gris, très pyrophorique de carboxyde de potassium et aussi du potassium métallique. Il est probable que le carboxyde de potassium est K.CO.K, dérivé di-potassique de l'aldéhyde formique. On peut remarquer que si la masse a été rapidement chauffée, il se fait surtout du potassium, tandis qu'autrement le carboxyde prédomine.

L'auteur étudie ensuite la réaction de la potasse caustique sur le magnésium

$$KOH + Mg = K + H + MgO.$$

La réaction est assez vive; les parois du tube se couvrent d'un miroir de potassium. On rend la réaction encore plus tranquille en chauffant progressivement dans un tube à combustion, ou mieux dans un canon de fusil, 56 parties d'hydrate de potasse, 24 parties de magnésium en poudre et 56 parties de magnésie; on pousse la température jusqu'au rouge vif afin de distiller tout le potassium.

Industriellement, il conviendrait d'opérer dans des cornues de fer et de faire couler un filet de potasse en fusion sur du magnésium en lingots, en opérant comme dans le procédé Netto pour la fabrication du sodium au moyen de la soude caustique et du charbon (*D. ch. G.*, t. **21**, extr., p. 864; *Zeits. f. angew. Ch.*, 1888, p. 704 et 1889, p. 448). L'auteur calcule que le potassium ainsi fabriqué ne reviendrait qu'à 37 fr. 50 le kilogramme. M. Beketoff (*Journ. d. russ. Phys. ch. Ges.* 1888, proc.-verb., 363; *D. ch. G.*, t. **21**, extr. p. 424) avait du reste obtenu du potassium en réduisant partiellement la potasse par l'aluminium.

Rubidium. — La réaction du carbonate de rubidium ressemble absolument à celle du carbonate potassique; elle est peut-être encore plus tranquille. On se procure aisément un sublimé miroitant de rubidium métallique, très altérable à l'air, lorsqu'on chauffe progressivement jusqu'au rouge vif, au sein d'un courant d'hydrogène, dans un tube à combustion, un mélange de 1 atome de magnésium en poudre avec 3 molécules de carbonate de rubidium. Il paraît se faire aussi un carboxyde de rubidium, car le résidu est éminemment pyrophorique et détone violemment lorsqu'on l'expose à l'air. On obtient de même du rubidium en réduisant l'hydrate de rubidium RbOH par la poudre de magnésium.

Césium. — L'oxyde de césium est irréductible par le magnésium, même au rouge très vif. Aussi, dans le carbonate de césium, l'oxygène du carbonyle réagit seul sur le magnésium; la masse noircit, et, même en présence d'un excès de magnésium, ne fournit que la réaction suivante :

$$Cs^2CO^3 + 2Mg = Cs^2O + C + 2MgO.$$

Cuivre. — L'oxyde cuivreux, chauffé avec du magnésium en poudre, est tout à coup réduit avec une vive déflagration, projection d'étincelles, sifflement, mais sans détonation proprement dite. Avec l'oxyde cuivrique, la réaction est encore plus violente, il y a une vive explosion et le tube est broyé.

Argent. — De même, avec le carbonate ou l'oxyde d'argent, on a de très violentes détonations, avec production instantanée d'une vive lumière.

Or. — L'oxyde aureux, préparé par le procédé Figuier, est décomposé par la chaleur bien au-dessous du point où le magnésium pourrait brûler.

Deuxième famille. — Comprend des métaux diatomiques, glucinium, magnésium, métaux alcalino-terreux, zinc, cadmium, mercure. L'auteur a étudié la réduction des oxydes anhydres, et dans quelques cas des oxydes hydratés. On a en général :

$$RO + Mg = R + MgO, \qquad R(OH)^2 + 2Mg = R + H^2 + 2MgO.$$

Glucinium. — La glucine, chauffée avec du magnésium dans un courant d'hydrogène, devient légèrement incandescente, une partie du magnésium distille; la masse offre, après refroidissement, uue couleur grise, elle est formée d'un mélange de glucinium réduit, très divisé, et de magnésie.

Magnésium. — Lorsqu'on chauffe du magnésium en poudre avec divers oxydes, en présence d'une petite quantité d'air, on trouve que la masse renferme un peu d'azoture de magnésium, car, traitée par la potasse, elle fournit de l'ammoniaque. Si l'air est en excès, par exemple, lorsqu'on fait brûler un ruban de magnésium à l'air, l'azoture ne se forme pas.

En particulier, si l'on chauffe au rouge dans un creuset de porcelaine ouvert et placé obliquement, un mélange de magnésium en poudre et de magnésie, il se fait, après combustion du magnésium, des quantités notables d'azoture de magnésium.

Si l'on opère dans un courant d'hydrogène la calcination d'un mélange de magnésie et de magnésium, il ne se fait pas trace du sous-oxyde de magnésium Mg^2O, annoncé par M. W. Beetz (*Pogg.*

Ann., t. 127, p. 45), mais le magnésium se sublime intégralement en beaux cristaux microscopiques hexagonaux, tandis que la magnésie reste inaltérée. Il convient d'employer de la magnésie très pure, celle du commerce renfermant souvent un peu de silice que réduit le magnésium.

Calcium. — La chaux vive est réduite au rouge par la poudre de magnésium; la masse devient grise et se charge de calcium métallique très divisé. Il convient d'opérer la réaction dans un courant d'hydrogène; la masse brûle à l'air avec une belle flamme orangée; elle s'oxyde très rapidement à froid au contact de l'air. L'eau, même froide, l'attaque vivement, avec dégagement d'hydrogène, à plus forte raison les acides. L'auteur a essayé vainement d'avoir des globules de calcium fondu, en ajoutant au mélange de magnésium et de chaux, du chlorure de potassium et du chlorure d'ammonium ou d'hydroxylammonium.

Avec la chaux hydratée $Ca(OH)^2$, la réaction du magnésium est semblable à la précédente, mais plus énergique. On voit tout à coup une belle flamme orangée sortir vivement du vase où se fait l'expérience. La masse renferme encore du calcium divisé, même lorsque le magnésium n'est pas en excès. A ce propos, l'auteur a vérifié que le magnésium chauffé au rouge brûle vivement et complètement dans la vapeur d'eau.

Strontium. — La strontiane anhydre (calcinée plusieurs jours au rouge blanc) est réduite par le magnésium en poudre, en donnant à peu près les mêmes phénomènes que la chaux. La réaction est un peu plus vive; le résidu renfermant du strontium métallique très divisé est plus pyrophorique et plus attaquable par l'eau que le résidu renfermant du calcium. On n'arrive pas à obtenir du strontium en globules. Si l'on part de la strontiane hydratée $Sr(OH)^2$, la réaction est tout à fait semblable, mais elle est beaucoup plus vive. Il y a détonation lorsque le mélange est chauffé au-dessous du rouge, avec production d'une belle flamme cramoisie. On pourrait appliquer ce fait à la pyrotechnie.

Baryum. — La baryte, parfaitement anhydre et exempte de nitrite, réagit sur le magnésium en poudre, absolument à la façon de la strontiane, seulement la réaction est encore plus vive; elle s'accompagne de projection. La masse renferme du baryum métallique très divisé, très combustible et très attaquable par l'eau. Si l'on part de la baryte hydratée $Ba(OH)^2$, la réaction a lieu dans le même sens, mais elle est encore plus vive et accompagnée d'une forte détonation, d'une flamme jaunâtre et d'épaisses fumées blanches.

Zinc. — L'oxyde de zinc, chauffé au rouge sombre au contact

du magnésium, donne naissance à une violente détonation avec flamme semblable à celle de la combustion du zinc; le tube est brisé en éclats.

Cadmium. — L'oxyde de cadmium réagit sur le magnésium au rouge beaucoup moins violemment que l'oxyde de zinc. Il y a simplement un léger bruit, une faible incandescence, et un enduit gris de cadmium distillé.

Mercure. — L'oxyde mercurique détone vivement avec production de lumière, lorsqu'on le chauffe avec du magnésium en poudre; il se dépose sur les parois un enduit de mercure. L. B.

Produits cristallins accidentels dans un four à plomb; A. BRAND (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 264). — Ces produits proviennent de l'usine de Mechernich; l'auteur en distingue de deux sortes :

1° Octaèdres réguliers à éclat métallique, d'un bleu d'acier, maclés suivant les faces de l'octaèdre. D'après l'analyse, ce corps est un cuproplombite ferrifère $[Cu^2.Pb.Fe^2]S$;

2° Octaèdres réguliers plus ou moins déformés, d'un gris de fer, avec reflet jaune, renfermant nickel, antimoine, plomb, cuivre, soufre. Ce serait un mélange isomorphe des corps suivants : NiSb, PbS, Cu^2S, PbSb, Cu^6Sb. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur les dérivés alcoylés du méthyluracile et du nitro-uracile; ROB. BEHREND (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 65). — Les iodures alcooliques ne réagissent pas sur le méthyluracile, mais bien sur son dérivé potassique en donnant les méthyluraciles monoalcoylé et dialcoylé. Le premier est formé d'après l'équation :

$$CO\begin{cases}AzH\text{-}C(CH^3)\\AzK\text{——}CO\end{cases}CH + CH^3I = CO\begin{cases}AzH\text{-}C(CH^3)\\Az(CH^3)\text{-}CO\end{cases}CH + KI.$$

Une partie de ce dérivé monoalcoylé réagit alors sur une autre molécule de méthyluracile potassique pour donner du méthyluracile libre et le dérivé potassique du méthyluracile monoalcoylé, qui donne alors avec l'iodure alcoolique le méthyluracile dialcoylé, par exemple, $CO\begin{cases}Az.CH^3\text{-}C(CH^3)\\Az.CH^3\text{-}CO\end{cases}CH$.

L'auteur n'avait obtenu autrefois par cette réaction que le *triméthyluracile* (t. **46**, p. 362), accompagné d'un corps qu'il avait regardé comme un hydrate de méthyluracile et qu'il a reconnu depuis comme être le diméthyluracile. ED. W.

Dérivés alcoylés du méthyluracile; **J. HOFFMANN** (p. 68 à 76). — L'auteur a obtenu l'*éthylméthyluracile* $C^7H^{10}Az^2O^2$ en chauffant à 150° le méthyluracile avec 3 molécules de bromure d'éthyle. Purifié par cristallisation dans l'alcool bouillant, il forme des aiguilles plumeuses, insolubles dans l'éther, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool froid, fusibles à 195°. Il est soluble dans la potasse froide, qui le décompose à chaud; la solution potassique froide fournit avec l'azotate d'argent un précipité cristallin du composé argentique $C^5H^4(C^2H^5)AgAz^2O^2$. Les eaux-mères alcooliques du méthyléthyluracile donnent par l'évaporation une huile, qui abandonne encore à la longue le même produit et d'où l'on retire ensuite par le froid et par dissolution dans l'éther le *diéthylméthyluracile* $C^5H^4(C^2H^5)^2Az^2O^2$, qui cristallise en tables rhombiques brillantes, fusibles à 52-53°. Il est soluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme, peu dans l'éther de pétrole; ses dissolvants l'abandonnent d'abord à l'état oléagineux.

Le *triméthyluracile* $C^5H^4(CH^3)^2Az^2O^2$, obtenu comme le diéthylméthyluracile, fond à 109° et cristallise dans l'alcool en lamelles rhombiques incolores, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'eau.

Le *diméthyluracile* $C^5H^5(CH^3)Az^2O^2$ que M. Behrend avait pris pour un dihydrure, est insoluble dans l'éther et cristallise dans l'alcool bouillant.

Dérivés alcoylés du nitro-uracile; **MAX. LEHMANN** (p. 76 à 87). — Le nitro-uracile se combine à l'urée, ce que ne fait pas le nitro-méthyluracile (t. **49**, p. 778), ce qui semble indiquer que son caractère acide réside dans le groupe CH pour disparaître dans $C(CH^3)$ du dérivé méthylé. Ce qui suit montre qu'il n'en est pas ainsi, et les dérivés alcoylés obtenus par l'action des iodures alcoliques sur le potassium nitro-uracile, renferment le radical alcoolique uni à l'azote, comme le montrent les produits du dédoublement; le potassium a dû occuper la même place. Les dérivés monoalcoylés du nitro-uracile ont encore le caractère acide, et ses sels ont pour formule :

$$CO\begin{matrix}\diagup AzK\text{———}CH \diagdown \\ \diagdown Az(CH^3)\text{-}CO \diagup\end{matrix}C.AzO^2.$$

Les dérivés dialcoylés ne forment plus de sels, par conséquent l'hydrogène de CH ne peut être remplacé par un métal.

Méthylnitro-uracile $C^5H^5Az^3O^4+H^2O$. — Préparé par l'action de CH^3I sur le potassiumnitro-uracile à 140°, il cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles très réfringentes, fusibles à 255°. Cristallisé dans l'alcool, il est anhydre; il est moins soluble dans l'éther, la benzine, l'iodure de méthyle, que dans l'eau. Son *sel de potassium* $C^5H^4KAz^3O^4$, dont la cristallisation est facilitée par l'addition d'alcool, est en petites aiguilles qui se décomposent brusquement au delà de 200°. Le *sel d'argent* se précipite en aiguilles microscopiques; le *sel de baryum* cristallise en rhomboèdres très peu solubles.

La réduction du méthylnitro-uracile par Sn et HCl est analogue à celle du nitro-uracile (t. **46**, p. 363) et fournit l'*acide méthyliso-barbiturique* $C^5H^6Az^2O^3$ et le *méthylamido-uracile*. Le premier se sépare en aiguilles peu solubles, se colorant à l'air en rose; le second n'a pas été isolé, mais sa solution chlorhydrique, privée de l'étain par H^2S, donne, par l'action du cyanate de potassium, une poudre cristalline de *méthylhydroxyxanthine* $C^6H^8Az^4O^3$ qui cristallise dans l'eau en petites aiguilles jaune serin; l'eau en dissout 0,16 0/0 à 16°.

La baryte décompose le méthylnitro-uracile en donnant de l'ammoniaque et de la méthylamine.

Le *diméthylnitro-uracile* ne donne aussi que de la méthylamine. Ce dérivé diméthylé $C^6H^7Az^3O^4+H^2O$, obtenu par l'action de CH^3I sur le méthylnitro-uracile argentique, cristallise dans l'eau en petites aiguilles efflorescentes, fusibles à 154°,5. Il ne forme pas de sels et est différent du méthylnitrométhyl-uracile, fusible à 149°, dérivé du nitrométhyl-uracile de M. Behrend, et qui renferme un des méthyles uni au carbone. Ces isomères sont représentés par les formules :

$$CO\begin{cases}AzCH^3\text{-}CH \\ AzCH^3\text{-}CO\end{cases}C.AzO^2 \quad \text{et} \quad CO\begin{cases}AzH\text{-}C.CH^3 \\ AzCH^3\text{—}CO\end{cases}C.AzO^2.$$

L'*éthylnitro-uracile* $C^6H^7Az^3O^4+H^2O$, obtenu comme le dérivé méthylé, cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 194°,5; le sel potassique cristallise dans l'eau chaude en petites aiguilles, ainsi que le sel argentique $C^6H^6AgAz^3O^4$. L'*acide éthyliso-barbiturique*, qui en dérive, cristallise dans l'eau chaude en petits cristaux compacts, fusibles à 250°, mais commençant déjà à se décomposer à 230°. Il fournit la réaction de la

murexide. L'*éthylhydroxyxanthine* cristallise en petites aiguilles très peu solubles dans l'eau.

Éthylméthylnitro-uracile et *méthyléthylnitro-uracile*. Obtenus respectivement par l'action de C^2H^5Br et de CH^3Br sur le sel argentique du méthyl- et de l'éthylnitro-uracile. Le premier cris-cristallise dans l'eau en aiguilles fusibles à 109° et renfermant $C^7H^9Az^3O^4 + H^2O$ comme le second, qui cristallise en rhomboèdres nacrés fondant à 73°. ED. W.

Formation synthétique d'aldéhyde formique; E. JAHN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 989). — L'auteur annonce simplement, pour prendre date, qu'en faisant passer un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène sur de la mousse de palladium *il* a obtenu un corps présentant toutes les propriétés de l'aldéhyde formique. A. FB.

Sur le xylose (sucre de bois) et sur la gomme de bois; H.-J. WHEELER et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1046). — Les auteurs ont obtenu avec le bois de hêtre, d'abord épuisé par l'ammoniaque, puis traité par la soude à 5 0/0, une gomme de bois précipitable de sa solution dans la soude par l'alcool et l'acide chlorhydrique, et présentant les propriétés que lui a assignées Thomsen. Le pin en fournit également de petites quantités.

L'hydrolyse transforme la gomme de bois en sucre de bois ou *xylose* de Koch. Le xylose se rapproche beaucoup de *l'arabinose*; il est dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire est moins élevé que celui de l'arabinose (18 à 19°). Traité par les acides, il ne fournit pas d'acide lévulique, mais de la *furfuramide*, les sucres en C^6 ne fournissant que des traces de furfurol. Son osazone répond à la formule $C^{17}H^{20}Az^4O^3$, ce qui correspond pour le sucre à la formule $C^5H^{10}O^5$.

L'acide nitrique fournit des acides renfermant 4 ou 5 atomes de carbone.

L'hydrolyse directe de la fibre de jute donne également du xylose.

Comme l'arabinose, le xylose donne lieu, lorsqu'on le chauffe avec de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique, à la coloration rouge cerise de l'arabine; cette réaction semble générale pour les sucres en C^5.

En traitant le sucre de bois par la phénylhydrazine, l'un des auteurs a obtenu une hydrazone qui ressemble beaucoup à l'hydrazone du mannose. A. FB.

Combinaisons du raffinose avec les bases; A. BEYTHIEN et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1047). — Le raffinose se combine, comme le saccharose, avec les bases, en donnant des composés moins solubles, en général, dans l'eau ou l'alcool que le raffinose lui-même. En faisant bouillir ensemble des solutions aqueuses concentrées de raffinose et de strontiane, et mieux en ajoutant de l'alcool, on obtient la combinaison $C^{18}H^{32}O^{16}.2SrO$.

Avec la soude, on obtient des composés renfermant de 7 à 8 0/0 de sodium, suivant la quantité de soude employée. 8 0/0 de sodium correspondent à un raffinosate disodique, ce qui confirme la formule du raffinose $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$. Les auteurs ont également obtenu des combinaisons avec la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb, et avec la phénylhydrazine, combinaisons qu'ils décriront ultérieurement. A. FB.

Sur le maïs et sur le saccharose cristallisé qu'on peut en extraire; J.-H. WASHBURN et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1047). — En épuisant la farine de maïs par l'alcool et ajoutant de la magnésie, de la chaux ou de la strontiane, les auteurs ont obtenu une combinaison dont ils ont séparé du saccharose cristallisé. Ils sont arrivés à ce résultat avec du maïs badois, arrivé à maturation, et encore mieux avec le maïs doux américain, dans lequel Atwater avait signalé la présence de 11 0/0 de sucre, sans d'ailleurs caractériser ce sucre. Ils se proposent de suivre la marche de l'apparition de ce sucre pendant le processus de la maturation. A. FB.

Note préliminaire sur l'iodure d'hexyle dérivé de la sorbite; C. HITZEMANN et **B. TOLLENS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1848). — Le jus des baies du sorbier n'a pas fourni aux auteurs de sorbose, mais une quantité notable de *sorbite* cristallisée, répondant à la formule $C^6H^{14}O^6 + H^2O$. Traité par l'acide iodhydrique et le phosphore, ce corps fournit un iodure bouillant à 168°, $C^6H^{13}I$, ce qui montre bien que la sorbite renferme 6 atomes de carbone. A. FB.

Note sur la préparation de l'acide gluconique; A. HEFFTER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1049). — D'après Herzfeld, il se produit surtout de l'acide gluconique lorsqu'on traite le glucose par l'oxyde rouge de mercure et par l'eau de baryte. L'auteur a obtenu le même corps avec l'oxyde jaune de mercure.

On fait bouillir une solution aqueuse de glucose à 10 0/0 environ avec de l'oxyde jaune de mercure, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de réduction. La liqueur, filtrée et refroidie, laisse déposer de belles aiguilles soyeuses, qui peuvent avoir jusqu'à 2 centimètres de long, insolubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau chaude. Ce corps répond à la formule $(C^6H^{11}O^7)^2Hg$; il se colore en gris à 100° et se décompose avec séparation d'oxydule de mercure, lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec l'eau.

Traité par l'hydrogène sulfuré, ce sel de mercure fournit l'acide libre, sirop faiblement coloré en jaune, qui fournit le gluconate de calcium en aiguilles bien caractérisées. L'acide gluconique est le seul corps que l'oxydation du glucose semble fournir dans ces conditions. Le rendement est satisfaisant. A. FB.

Action du chloral sur le glucose (Note préliminaire); **A. HEFFTER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1050). — Si l'on chauffe au bain-marie, en tube scellé, un mélange à poids égaux de glucose et de chloral pendant une ou deux heures, on obtient une masse brune, épaisse, qui devient très dure par le refroidissement. Elle est très peu soluble dans l'eau chaude, très soluble dans l'alcool chaud. La solution alcoolique est débarrassée d'une petite quantité de résine par addition d'eau; on filtre et on évapore pour chasser l'alcool et le chloral. Le résidu est soluble dans l'eau, et la solution aqueuse laisse déposer d'abord des masses confusément cristallines, puis, après concentration, de beaux groupes d'aiguilles étoilées. Les deux corps, purifiés par cristallisation dans l'eau, présentent les propriétés suivantes.

Le corps peu soluble cristallise en lamelles nacrées, grasses au toucher, sans saveur; il est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Il fond à 230°. Le corps le plus soluble cristallise en belles aiguilles, douées d'une saveur amère, fusibles à 186°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique. Ces deux corps répondent à la formule $C^8H^{11}O^6Cl^3$.

Tous deux sont dextrogyres. Ils réduisent la liqueur de Fehling, mais sont sans action sur les sels de mercure. La soude, la potasse, les acides n'agissent pas sur eux ; le corps le moins soluble résiste même à l'ébullition avec de l'acide nitrique concentré, tandis que l'autre est transformé dans les mêmes conditions en une huile jaunâtre. Le corps le plus soluble est vénéneux; son action diffère de celle du chloral; l'autre n'a pas d'action physiologique. Tous deux, oxydés par le permanganate de potassium en

solution alcaline, fournissent des acides qui cristallisent dans l'eau en fines aiguilles et présentent une très grande ressemblance. Ils fondent respectivement à 200-201° et à 215°, réduisent la liqueur de Fehling et donnent des sels alcalins très solubles dans l'eau, les autres sels étant presque insolubles. A. FB.

Formation de sucres au moyen de l'aldéhyde formique; O. LŒW (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 470). — L'auteur a déjà annoncé antérieurement (t. **50**, p. 389) que les différentes bases ont des puissances de condensation très diverses lorsqu'elles agissent sur l'aldéhyde formique; ainsi des traces d'oxyde de plomb agissent à chaud, et restent sans action à la température ordinaire; la chaux est plus active que la baryte, qui agit elle-même beaucoup plus énergiquement que la potasse ou la soude. Voici la preuve de cette dernière assertion. On agite une solution d'aldéhyde formique à 3 0/0 avec une petite quantité de lait de chaux, et on filtre après une demi-heure de contact. On divise la liqueur filtrée en deux portions égales, et on ajoute à l'une du carbonate de sodium concentré, tant qu'il se produit un précipité de carbonate de chaux. On abandonne les deux liqueurs à elles-mêmes en vases clos; au bout de quatre jours, la condensation en présence de chaux est terminée; en présence de soude, il n'y a pas trace de sucre après six jours; la majeure partie de l'aldéhyde reste inaltérée; une petite portion est transformée en acide formique. Si l'on chauffe le mélange, il se forme du sucre, qui se détruit en donnant lieu à une coloration jaune.

On ne réussit pas davantage en ajoutant 1 0/0 de potasse ou de soude à une solution d'aldéhyde formique à 1 0/0. Cependant on obtient un produit analogue au formose brut lorsqu'on chauffe doucement, pendant quelques heures, de l'aldéhyde formique à 0,1 0/0 avec du carbonate de potassium à 0,1 0/0. En général, on obtient d'autant plus d'acide formique et d'autant moins de sucre que l'aldéhyde formique et la base sont plus concentrées. Si la base est trop faible, comme par exemple avec la magnésie, il ne se produit pas de condensation. On arrive toutefois à un résultat en opérant à chaud avec la liqueur alcaline qu'on obtient en agitant du sulfate de magnésium avec de l'oxyde de plomb et en filtrant; peut-être la liqueur renferme-t-elle du plomb (à l'état de sulfate basique de magnésium et de plomb)?

C'est probablement à la présence d'oxyde ou d'hydrate de plomb qu'il faut rapporter le résultat satisfaisant qu'on obtient en chauffant à 80-90° de l'aldéhyde formique à 1 0/0 avec 10 ou 15 0/0

de plomb en grenailles récemment préparé; dans ces conditions, la condensation s'achève en trois heures; elle va six à dix fois plus lentement si la liqueur renferme en même temps des sulfates. Avec l'étain du commerce, qui renferme du plomb, la condensation se produit également bien, avec formation du corps décrit sous le nom de *pseudoformose*, mélange de sucres isomériques.

Pourquoi les bases seules, et non les acides, produisent-elles la condensation? Peut-on réaliser des conditions dans lesquelles il se forme une seule espèce de sucre bien définie?

A la première question, l'auteur répond qu'il se forme une combinaison intermédiaire instable de l'aldéhyde formique avec la base. En effet, on peut remarquer d'abord qu'une solution d'aldéhyde formique dissout plus de chaux que l'eau pure; de plus, la combinaison avec l'oxyde de plomb peut être isolée. Si l'on chauffe au bain-marie 15 grammes de litharge avec 25 centimètres cubes d'une solution d'aldéhyde formique à 15 ou 20 0/0, une partie de l'oxyde est réduite à l'état métallique, le reste se transformant en une masse blanche. Si après refroidissement on lave cette masse à l'eau, pour enlever le formiate de plomb, et si on la sèche sur l'acide sulfurique, on obtient un produit qui renferme de l'oxyde non altéré et très probablement de l'hydrate de plomb, et qui lorsqu'on le chauffe à sec noircit, en donnant lieu à une séparation de plomb métallique, qui se transforme presque immédiatement en oxyde jaune. Ce produit est inodore à la température ordinaire, mais répand l'odeur d'aldéhyde formique lorsqu'on le chauffe seul, avec de l'eau, ou encore avec de l'acide sulfurique étendu. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal à la température ordinaire.

Quant à la seconde partie du problème, l'auteur n'est pas arrivé à la résoudre. Après de nombreux essais, il s'est arrêté à la méthode suivante, qui lui a fourni le mélange de sucres qui renferme la plus forte proportion de sucre fermentescible. On dissout 40 grammes d'aldéhyde formique dans quatre litres d'eau, on ajoute $0^{gr},5$ de magnésie et 2 à 3 grammes de sulfate de magnésium. On chauffe ce mélange au bain-marie, à 60°, dans un flacon presque plein avec 350 à 400 grammes de plomb en grenailles; la réaction est terminée (au bout de douze heures environ), lorsqu'une portion de la masse, chauffée à l'ébullition, ne répand plus l'odeur d'aldéhyde formique. On évapore le liquide à la température de 50° et on fait bouillir le résidu, sirop presque incolore, avec de l'alcool à 80°. A la solution refroidie, on ajoute une petite quantité d'éther, qui précipite le sulfate de magnésium, puis une plus grande

quantité et de la ligroïne, pour précipiter la majeure partie du sucre. On redissout ce sucre dans l'alcool absolu chaud, qui laisse un faible résidu, et on le précipite par l'éther, on le dissout dans l'eau et on chasse l'alcool qu'il retient. Il reste un sirop jaunâtre d'une saveur très sucrée, réduisant énergiquement la liqueur de Fehling, moins facilement attaquable par le brome que le dextrose, donnant des produits humiques lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique, se colorant immédiatement en jaune brun par les alcalis.

Ce sirop, étendu de six à huit fois son volume d'eau, entre facilement en fermentation alcoolique, lorsqu'on l'additionne de levure de bière fraîche ; mais une forte proportion de sucre échappe à la fermentation, et ce sucre non fermentescible est très probablement composé surtout de formose. Le sucre fermentescible, aussi bien que le sucre non fermentescible sont décomposés par l'acide chlorhydrique étendu, et fournissent des produits humiques et du furfurol, ce qui les rapproche du lévulose.

Si l'on transforme ce sirop en osazone, on obtient une huile brune mélangée de masses cristallines jaune clair. En traitant le tout par de l'alcool froid à 96 0/0, qui dissout la majeure partie du produit, et faisant cristalliser ce qui reste dans l'alcool à 80 0/0 bouillant, après un traitement au noir animal et une nouvelle cristallisation dans l'alcool absolu, on obtient des groupes étoilés d'aiguilles jaunes, fusibles à 205-206°, présentant tous les caractères de la phénylglucosazone. Cette osazone appartient bien au sucre fermentescible, car si avec deux portions égales du sirop, dont l'une a préalablement subi la fermentation alcoolique, on prépare dans les mêmes conditions les osazones, on en trouve plus de deux fois plus dans la portion qui n'a pas fermenté.

En revenant de l'osazone au sucre, par la méthode récemment décrite par Fischer, on retrouve un sucre fermentescible ; il n'est cependant pas certain que ce soit le sucre primitif, car cette méthode a pu servir à Fischer à transformer le dextrose en lévulose.

L'auteur propose pour le nouveau sucre fermentescible obtenu par synthèse le nom de *méthose*, dérivé de l'alcool méthylique. Il réclame, en terminant, la priorité de la synthèse d'un sucre fermentescible ; il est le premier à avoir démontré la présence d'alcool dans les produits de la fermentation. Le formose brut renferme-t-il l'acrose de Fischer ou un autre sucre ? C'est ce qu'il n'est pas encore permis de dire avec certitude. On doit cependant

remarquer que chaque osazone correspond à deux sucres, l'un aldéhydique, l'autre acétonique; l'auteur pense avoir entre les mains l'alcool acétonique correspondant à l'acrose. A. FB.

Nouvelles remarques sur le formose; O. LŒW (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 478). — Le sucre que l'auteur a obtenu en faisant agir la chaux sur une solution à 3,5 ou 4 0/0 d'aldéhyde formique et qui a été désigné antérieurement sous le nom de formose (c'est *formose brut* qu'il faudrait dire actuellement) renferme, comme l'a fort bien vu Fischer, trois sucres et fournit trois osazones.

L'une des osazones se distingue des osazones des autres sucres par sa grande solubilité dans l'éther; l'auteur lui réserve le nom de formosazone, et le nom de *formose* au sucre correspondant. Cette osazone représente 75 à 82 0/0 de l'osazone totale, ce qui correspond pour le formose à 3/4 du formose brut, et ce chiffre doit être considéré comme inférieur à la réalité, parce que la combinaison est peu stable, qu'il se forme en même temps des produits bruns qu'on élimine au moyen de la benzine, et que la formosazone est plus soluble dans ce dissolvant que les autres osazones qui constituent le mélange.

La deuxième osazone, peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool absolu, représente 16 à 20 0/0 de la quantité totale; elle n'est probablement pas homogène.

La troisième osazone, insoluble dans l'éther, très peu *soluble* dans l'alcool absolu froid, représente 3 à 4 0/0 du mélange d'osazones. Suivant Fischer, elle fond au-dessus de 204°.

Lorsque les solutions d'aldéhyde formique et de chaux sont très étendues, la quantité de formose qu'on obtient est plus faible que dans les conditions antérieurement indiquées. Le formose obtenu avec la formosazone se rapproche beaucoup par ses propriétés, comme on devait s'y attendre, du formose brut décrit antérieurement. Il est très soluble dans l'alcool. Les acides et les alcalis le décomposent facilement; l'action d'une température peu élevée, inférieure même à 100°, le transforme en un corps brun d'une saveur amère. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il donne du furfurol, des produits humiques, mais pas d'acide lévulique. Il ne fermente pas sous l'influence de la levure de bière, mais peut subir la fermentation lactique. Le brome l'attaque plus facilement que le lévulose, mais bien plus difficilement que le dextrose, et donne probablement de l'acide trioxybutyrique, en même temps que de l'acide oxalique. L'oxydation par l'acide azotique ne donne

pas non plus d'acide en C^6. L'hydrogène naissant le transforme en un corps sirupeux, non réducteur. L'acide cyanhydrique fournit un produit d'addition qui noircit lorsqu'on le traite par les acides minéraux concentrés. L'osazone est très soluble dans l'éther et commence à fondre à 130°.

L'auteur entre, en terminant, dans des considérations destinées à établir ses droits à la priorité de la découverte du formose. Sans vouloir nier que Butlerow ait été le premier à observer la condensation de l'aldéhyde formique avec les alcalis, il s'étonne qu'on ne veuille pas reconnaître qu'il a lui-même reconnu le premier la présence d'un sucre nettement caractérisé dans le produit de condensation, découverte qui n'a d'ailleurs soulevé aucune réclamation de la part du savant russe, encore vivant à cette époque.

A. FB.

Du rôle de l'aldéhyde formique dans l'assimilation des végétaux; O. LŒW (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 482). — Discussion purement théorique, n'apportant aucun fait expérimental nouveau, dans laquelle l'auteur s'étend sur le rôle que peut avoir l'aldéhyde formique dans la formation d'un grand nombre de produits chez les végétaux, en particulier du glucose et de l'amidon. Il est maintenant établi qu'un grand nombre de corps peuvent servir à la formation d'amidon chez les plantes; l'aldéhyde formique, à cause de sa facile condensation, semble particulièrement propre à la formation d'hydrates de carbone.

A. FB.

Sur un sucre produit au moyen du suc de laminaria; R.-W. BAUER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 618). — En faisant digérer pendant douze heures au bain-marie quelques grammes de laminaria, préalablement épuisée par l'alcool bouillant, avec 20 grammes d'acide sulfurique de densité 1,84 et 600 grammes d'eau, et en saturant la masse par la craie, l'auteur a obtenu un liquide qu'il a évaporé à consistance de sirop et épuisé par l'alcool bouillant. La liqueur alcoolique, évaporée et additionnée de quelques cristaux de dextrose provenant de la lichénine, a fourni une masse cristalline douée d'une saveur sucrée, présentant les caractères du *dextrose* ($\alpha_D = +46°,71$, phénylhydrazone fusible à 140°).

A. FB.

Sur la cellulose, réserve nutritive des graines, et sur un nouveau sucre qui en dérive, le séminose; R. REISS (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 609). — On sait que, chez beau-

coup de graines, les enveloppes cellulaires de l'endosperme ou des cotylédons sont considérablement épaissies, et que cet épaississement correspond à une accumulation de réserves nutritives amyloïdes ou cellulosiques, utilisées au moment de la germination. L'auteur a étudié cette cellulose chez la graine de *Phytelephas macrocarpa*, ou ivoire végétal, qui est utilisé dans la fabrication des boutons et dont les déchets ont fourni la matière première de la présente recherche. En traitant ces déchets par l'acide sulfurique, on obtient un sucre dextrogyre, qui réduit la liqueur de Fehling, qui est fermentescible, et dont les dérivés suffisent, bien que le corps n'ait été obtenu qu'à l'état de sirop, pour caractériser un nouveau sucre pour lequel l'auteur propose le nom de *séminose*.

Le sirop obtenu est légèrement coloré en jaune ; sa saveur est sucrée, légèrement amère. Avec l'acétate de phénylhydrazine, on obtient à froid un abondant précipité d'hydrazone incolore, soluble à l'ébullition dans 80 à 100 fois son poids d'alcool à 50 ou 60 0/0, très peu soluble à froid. Cette combinaison se décompose légèrement quand on la fait bouillir avec de l'eau ; elle cristallise en lamelles rhombiques, fusibles à 185-186°, de la formule $C^{12}H^{18}Az^2O^5$.

Le séminose donne avec l'acétate de plomb, en solution aqueuse *neutre*, une combinaison plombique gélatineuse, très soluble dans l'eau chaude, qui se décompose, quand on la fait bouillir avec l'eau, en donnant, comme les combinaisons plombiques des autres sucres, un précipité rouge. Elle répond à la formule $PbO(C^6H^{12}O^6)+H^2O$.

Une molécule de séminose se combine avec une molécule d'hydroxylamine en donnant une masse cristalline incolore, abondante, qui répond à la formule $C^6H^{13}O^6Az$; le séminose se comporte ici comme le galactose. La combinaison est assez soluble dans l'eau et fond à 176° en brunissant.

L'auteur recommande le traitement à l'acide sulfurique comme moyen de distinguer les graines qui renferment leurs réserves à l'état de cellulose de celles qui les renferment à l'état d'amyloïde. Il a étudié un grand nombre de graines à enveloppes épaisses, qui lui ont fourni du séminose (voir la liste de ces graines dans le mémoire original). A. FB.

Sur le mannose (3e mémoire) ; **E. FISCHER** et **J. HIRSCHBERGER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1155). — Les auteurs ont annoncé antérieurement (3e série, t. **3**, p. 145) que le mannose n'est pas précipité par l'acétate de plomb. Ce caractère, qui a permis à M. Reiss de faire du séminose un sucre nouveau (v. le travail qui précède), n'est exact que lorsqu'on opère avec des

liqueurs très étendues. Le mannose en solution concentrée donne avec l'acétate de plomb un précipité immédiat, présentant tous les caractères de la combinaison obtenue par M. Reiss avec le séminose. Si l'on joint à ce caractère de ressemblance celui que présente aussi le mannose, de fournir une oxime très soluble dans l'eau chaude, presque insoluble dans l'alcool absolu, fusible à 176-180° lorsqu'on chauffe lentement, fondant en se décomposant à 184° lorsqu'on chauffe brusquement, on voit qu'il n'y a plus de raison pour considérer le séminose comme différent du mannose.

A. FB.

Études sur la quercite; H. KILIANI et C. SCHEIBLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 517). — Après les recherches de Prunier (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. **15**, p. 1), qui a montré que la réduction de la quercite $C^6H^{12}O^5$ par l'acide iodhydrique concentré fournit surtout des produits aromatiques, et en particulier de la benzine, Kanonnikow a assigné à cet alcool la formule de constitution suivante :

$$CH^2{<}{\substack{CHOH-CHOH \\ CHOH-CHOH}}{>}CHOH.$$

La quercite serait donc très voisine de l'inosite et devrait conduire par oxydation à des produits analogues à ceux que Maquenne a obtenus avec ce dernier corps. L'expérience ne confirme pas cette manière de voir.

Si on laisse en contact, à la température de 20°, de la quercite, par portions de 5 grammes, avec trois fois son poids d'acide azotique de densité 1,39, il se produit, au bout d'une à deux heures, une oxydation lente qui se poursuit pendant douze heures environ; on chauffe ensuite pendant trente à quarante-huit heures, à 30°, jusqu'à ce que tout dégagement de gaz ait cessé. Il se forme une poudre cristalline blanche qu'on recueille sur un filtre, après avoir étendu la liqueur de son volume d'eau, et qu'on lave à l'eau froide. Ce corps, dont le poids représente 5 à 6 0/0 du poids de quercite employée, se produit toujours, même avec la quercite la plus soigneusement purifiée, et n'est autre que l'acide *mucique*, qui peut facilement être reconnu par son point de fusion, 215°, et par les caractères de son sel neutre de sodium, qui cristallise en prismes incolores répondant à la formule $2C^6H^8O^8Na^2 + 9H^2O$, qui perdent $8H^2O$ à la température de 100°.

La solution azotique incolore, séparée par filtration de l'acide mucique et laissée en contact pendant vingt-quatre heures avec de la craie en excès, se colore en rouge foncé. On filtre et on traite

la liqueur filtrée par l'alcool à 96 0/0 jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; on lave ce précipité à l'alcool et on le sèche dans le vide en présence d'acide sulfurique. Si on l'agite ensuite avec 20 fois son poids d'eau froide, on obtient une solution rouge clair, et il reste une masse insoluble, floconneuse et fortement colorée. La solution rouge clair se décolore quand on l'agite avec du noir animal; le sel de calcium qu'elle renferme se précipite à l'état incolore quand on ajoute à la liqueur une grande quantité d'alcool absolu. On le lave à l'alcool, on le sèche et on le traite, d'abord à la température ordinaire, puis à 100°, par la quantité équivalente de carbonate de potassium. En concentrant la solution du sel de potassium et l'abandonnant au froid, on obtient des cristaux qu'on purifie par traitement au noir animal et par une nouvelle cristallisation. Ils répondent à la formule $C^5H^6O^7K^2$ d'un *trihydroxyglutarate de potassium*, identique avec celui que Haushofer (3e série, t. **2**, p. 409) a obtenu en partant de l'arabinose.

La quantité d'acide trihydroxyglutarique formé est très faible, comme celle de l'acide mucique; la majeure partie de la quercite est transformée par oxydation en produits très instables, qui rappellent les dérivés correspondants du sorbinose et du lévulose. En variant les procédés d'oxydation, on n'a pu obtenir de corps aromatique.

Ces résultats, sans pouvoir permettre de conclusion relativement à la constitution de la quercite, montrent néanmoins que la formule de Kanonnikow ne saurait être acceptée; un corps d'une *semblable* formule devrait donner par oxydation un acide bibasique renfermant 6 atomes de carbone, après transformation préalable d'un ou deux groupes CHOH en CO; on aurait ainsi de l'acide trihydroxyadipique. Il est à remarquer que l'acide trihydroxyglutarique s'obtient aussi dans l'oxydation du sorbinose et de l'arabinose.

La transformation de la quercite en iodoforme, obtenue par Rayman (*Bull.*, t. **47**, p. 668) en traitant ce corps par l'iode et la potasse, a conduit les auteurs à essayer, d'une part l'action de la potasse concentrée, en tube scellé, à 100°, d'autre part l'action de l'oxyde d'argent à 50°. Ils espéraient obtenir dans le premier cas de l'acide lactique, et dans le second de l'acide acétique. La quercite a été attaquée par ces deux réactifs, mais la présence d'aucun des deux acides n'a pu être reconnue. A. FB.

Oxydation de l'acide galactose-carbonique; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 521). — L'auteur a montré, dans ses recherches antérieures (*Bull.*, 3e série, t. **1**, p. 57), que l'acide

dextrose-carbonique et l'acide galactose-carbonique sont tous deux des acides hexahydroxyheptyliques normaux, qui présentent entre eux les mêmes relations que l'acide gluconique et l'acide galactonique. Il était intéressant de savoir si les produits d'oxydation sont entre eux comme les acides saccharique et mucique. On sait d'ailleurs déjà que le produit d'oxydation de l'acide dextrose-carbonique est l'acide penthydroxypimélique normal (*Bull.*, t. **46**, p. 678) ; il reste donc à étudier le produit d'oxydation de l'acide galactose-carbonique.

Le mode d'obtention de l'acide galactose-carbonique décrit antérieurement n'est pas applicable à la préparation d'une quantité notable de cet acide; il faut le modifier de la manière suivante. On commence par préparer une petite quantité d'acide pur par cet ancien procédé, et on le transforme, en le faisant bouillir avec du carbonate de plomb, en sel de plomb $(C^7H^{13}O^8)^2Pb + H^2O$, lequel est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid, et, lorsqu'il est pur, cristallise très bien en fines aiguilles dans ce dissolvant. Le mélange obtenu par l'action de l'acide cyanhydrique sur le galactose est traité par un lait de chaux, sans séparation préalable de l'amide ; on chasse l'ammoniaque, on précipite la chaux à froid par l'acide oxalique, on fait bouillir la liqueur filtrée avec du carbonate de plomb, on concentre fortement, et on ajoute une petite quantité du sel de plomb pur. Au bout d'un ou deux jours, on a une masse cristalline abondante, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude, précédée d'un traitement au noir animal. Pour avoir l'acide, on met le sel pur en suspension dans 5 fois son poids d'eau, et on le traite par l'hydrogène sulfuré. Si l'on veut avoir l'acide galactose-carbonique exempt de lactone, on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec; pour les expériences d'oxydation, il suffit d'évaporer au bain-marie et de sécher dans le vide sec le sirop restant, qui cristallise en partie.

On fait digérer le mélange ainsi obtenu d'acide galactose-carbonique et de sa lactone avec une fois et demie son poids d'acide azotique de densité 1,2, à la température de 50°. Au bout de quelques heures, il se produit une oxydation vive qui s'achève en vingt-quatre heures. On évapore doucement au bain-marie, en ajoutant de temps en temps de l'eau pour chasser l'acide azotique. On dissout le résidu dans l'eau, on précipite l'acide oxalique par la craie, on neutralise la liqueur filtrée par la potasse, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse et on sursature par l'acide acétique. On obtient, au bout de douze à vingt-quatre heures, une masse cristalline, composée du *sel acide de potassium* du nouvel acide,

que l'auteur désigne sous le nom de *carboxygalactonique*. Ce sel est très facile à purifier ; il cristallise en aiguilles soyeuses répondant à la formule $2C^7H^{11}O^9K + 3H^2O$.

Ce sel, tout à fait pur, est facilement transformé en *sel de cadmium ;* on neutralise exactement la solution du sel de potassium par la potasse, et on ajoute du nitrate de cadmium, en ayant soin que les solutions soient suffisamment étendues pour que la précipitation ne soit pas immédiate. Au bout de quelques heures, on obtient de fines aiguilles qu'on lave à l'eau froide et qui répondent à la formule $C^7H^{10}O^9Cd + 2H^2O$; elles perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Lorsqu'on décompose le sel de cadmium par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore la liqueur filtrée dans le vide sec, on obtient des prismes microscopiques d'acide carboxygalactonique $C^7H^{12}O^9$. Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, mais plus soluble que l'acide mucique ; il commence à fondre à 168° ; à 171°, il mousse abondamment, en laissant un résidu amorphe incolore. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Les sels neutres de potassium et de sodium n'ont pu être obtenus à l'état cristallisé. Le *sel neutre de baryum* $C^7H^{10}O^9Ba + 3H^2O$ s'obtient en aiguilles prismatiques lorsqu'on ajoute du chlorure de baryum à la solution neutre du sel de potassium, en observant les précautions indiquées dans la préparation du sel de cadmium.

A. FB.

Nouveaux faits relatifs à l'acide métasaccharique; H. KILIANI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 524). — D'après M. Maquenne (t. **48**, p. 719), la diphénylhydrazide de l'acide saccharique présente le même point de fusion et les mêmes propriétés que celle de l'acide métasaccharique, au point qu'il est difficile de distinguer les deux composés. Il n'en est pas de même des dérivés diacétylés des deux acides et de leurs lactones.

Si l'on mélange 2 grammes de dilactone de l'acide métasaccharique, séchée dans le vide, avec 3 grammes d'anhydride acétique et 3 gouttes d'acide sulfurique pur et concentré, la masse s'échauffe et devient rapidement cristalline. On étend de 10 volumes d'eau, on lave les cristaux à l'eau froide et on les sèche sur l'acide sulfurique. Ils fondent à 155° ; leur composition est celle de la *dilactone de l'acide diacétylmétasaccharique* $C^6H^4O^6(C^2H^3O)^2$. Ce corps est très soluble dans l'acide acétique et se sépare de sa solution en beaux prismes. On peut préparer de même le dérivé correspondant à l'acide saccharique. Il fond à 188°.

Les deux composés appartiennent au système monoclinique. Ils sont très différents au point de vue cristallographique ; chez le premier, en particulier, le plan des axes optiques est perpendiculaire à l'axe du prisme, tandis que, chez le second, il lui est parallèle. Les deux composés ne peuvent donc être considérés comme identiques. A. FB.

Sur un mode de préparation facile du glycocolle; S. GABRIEL et K. KROSEBERG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 426). — En faisant agir, à 140-150°, 65 grammes de chloracétate d'éthyle sur 100 grammes de phtalimide potassique, on obtient, comme l'a montré Gœdeckemeyer (3e série, t. **1**, p. 94), l'éther phtalylglycocollique $C^8H^4O^2.AzCH^2CO^2C^2H^5$. On obtient environ 120 grammes de ce corps en dissolvant le produit de la réaction dans l'alcool à 50 0/0 bouillant et en lavant, à l'alcool faible, puis à l'eau, la masse cristalline qui se dépose. Ce corps, chauffé à 200° avec de l'acide chlorhydrique concentré, se transforme en chlorure d'éthyle, acide phtalique et glycocolle ; le rendement est presque théorique, mais l'opération est difficile à conduire en grand, à cause de la nécessité d'opérer en tubes scellés, la réaction ne se produisant pas sous la pression atmosphérique. Mais elle se produit facilement dans ces conditions si l'on a pris la précaution de transformer au préalable l'éther phtalylglycocollique en acide *glycocolle-phtaloylique* $CO^2H.C^6H^4.CO.AzH.CH^2.CO^2H$, en le traitant par la potasse.

On fait bouillir 1 molécule de l'éther avec 2 molécules de potasse en solution à 10 0/0, et à la solution refroidie on ajoute 2 molécules d'acide chlorhydrique fumant. Le mélange se prend en masse ; on lave les cristaux à l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne renferme plus de chlore. L'acide ainsi obtenu renferme 1 molécule d'eau ; il se ramollit à 100° et fond à 105-106°. Le rendement est de 85,5 0/0 du rendement théorique.

On traite cet acide par deux fois son poids d'acide chlorhydrique pur à 20 0/0 ; on fait bouillir pendant deux heures, on laisse refroidir, on étend d'eau, on filtre et on évapore au bain-marie. On dissout le résidu presque incolore dans l'eau glacée, dans laquelle l'acide phtalique est insoluble. Par évaporation, on obtient le chlorhydrate de glycocolle à l'état de poudre cristalline blanche.

A. FB.

Sur les deux acides diméthylsuccimiques symétriques; C.-A. BISCHOFF et E. VOIT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 389). — Les auteurs ont préparé un certain nombre de dérivés

des deux acides diméthylsucciniques ; ils en donnent la description sommaire suivante, se réservant de fournir de plus amples détails dans un mémoire postérieur. Le deuxième acide est désigné sous la dénomination d'acide *anti*, la dénomination de *para* étant réservée au premier acide diméthylsuccinique.

ACIDE ANTIDIMÉTHYLSUCCINIQUE. — Fusible à 120°, obtenu par saponification de l'éther diméthyléthényltricarbonique. Il se produit en même temps une petite quantité d'acide para, dont on le sépare par des cristallisations répétées dans l'eau, l'acide anti étant soluble à 14° dans 33 fois son poids d'eau, tandis que l'acide para exige 97 fois son poids d'eau. Il cristallise en prismes brillants, groupés concentriquement.

Éther éthylique. — Huile incolore, bouillant à 221-222°, se décomposant à température élevée en éther et en anhydride. Sa densité à 15° est 1,0315.

Sel de calcium. — Insoluble dans l'eau froide ; il renferme $2H^2O$.

Sel d'argent. — Précipité amorphe, s'altérant à la lumière.

Anhydride. — On l'obtient en chauffant l'acide à 200° ; il fond à 87° et donne, lorsqu'on le traite par l'eau, de l'acide *anti* seul.

Imide. — Corps incolore, bouillant à 300°, fondant à 106°, qu'on obtient en traitant l'acide par l'ammoniaque et qui fournit l'acide anti lorsqu'on le traite par la potasse.

Anilo. — Ce corps, fusible à 146°, s'obtient en traitant l'acide par l'aniline ; il cristallise dans l'alcool chaud en fines aiguilles.

Dianilide. — Petites aiguilles fusibles à 222°, obtenues en traitant par l'aniline la portion du chlorure de l'acide qui bout à 186-197°. La potasse alcoolique fournit exclusivement l'acide anti.

Acide pyrocinchonique. — Ce corps, fusible à 95°, s'obtient en traitant l'acide par le brome à 130°, ou l'anhydride par le brome en solution chloroformique à 90°.

DÉRIVÉS DE L'ACIDE PARADIMÉTHYLSUCCINIQUE. — *Anhydride.* — Lorsqu'on chauffe l'acide para à 180-196°, on obtient un anhydride fusible à 87°, mélange probable des anhydrides des deux acides, qui fournit les deux acides en proportions variables, suivant qu'on a chauffé plus ou moins longtemps pour l'obtenir ; après huit heures de chauffe, l'anhydride obtenu ne fournit presque que de l'acide anti. En traitant l'acide para par le chlorure d'acétyle, on obtient un anhydride fusible à 38°, qui fournit uniquement de l'acide para.

Imide. — En chauffant l'acide avec de l'ammoniaque, on obtient un mélange qui fond entre 70 et 102°, et qui fournit surtout de l'acide anti. La combinaison qui ne régénère que l'acide para fond

à 78° et s'obtient en traitant l'éther éthylique de l'acide para par l'ammoniaque.

Anile. — Ce corps n'a pu être isolé, on obtient un mélange des aniles correspondant aux deux acides.

Dianilide. — Ce corps fond à 235° ; la potasse alcoolique ne fournit avec lui que l'acide para.

Acide pyrocinchonique. — L'acide paradiméthylsuccinique se comporte comme son isomère quand on le traite par le brome. On n'obtient par aucun moyen un isomère de l'acide pyrocinchonique. A. FB.

Sur l'isomérie des deux acides diméthylsucciniques symétriques; N. ZELINSKI et S. KRAPIVIN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 646). — Les auteurs ont recherché comment l'isomérie des deux acides diméthylsucciniques symétriques se manifeste dans leurs dérivés.

Dérivés de l'acide maléinoïde, fusible a 123°. — *Éther méthylique.* — On commence par préparer le sel d'argent en traitant le sel d'ammonium par l'azotate d'argent. C'est un précipité cristallin blanc, très peu soluble dans l'eau ; on le lave à l'eau et on le sèche à 80-85°; avec 5 grammes d'acide, on obtient 11 grammes de sel d'argent sec. On chauffe ce sel en tubes scellés, à 100°, pendant six à huit heures, avec une quantité d'iodure de méthyle légèrement supérieure à la quantité théoriquement nécessaire ; on ajoute de l'éther, on filtre, on lave la solution éthérée avec du carbonate de potassium et avec de l'eau, on sèche sur le chlorure de calcium et on distille l'éther. Il reste un produit huileux bouillant à 198-204°, qui, purifié par distillation, bout à 199-200°. Cet éther méthylique est un liquide incolore mobile, doué d'une odeur agréable, non miscible à l'eau. Le rendement est presque théorique.

Saponifié par la potasse alcoolique, cet éther est transformé en un acide soluble dans l'éther et qui, purifié par cristallisation dans l'eau, fond à 123°. Ainsi, le sel d'argent de l'acide fusible à 123° fournit, quand on le traite par l'iodure de méthyle, un éther qui régénère cet acide lorsqu'on le saponifie.

Éther éthylique. — Cet éther, préparé par la même méthode que le précédent, mais en vases ouverts au lieu de tubes scellés, est un liquide incolore bouillant à 221-222°, sous la pression de 761 millimètres. Sa densité à 0° est 1,0218. A 310°, il se dissocie en anhydride et éther éthylique. Saponifié par la potasse alcoolique, il fournit l'acide primitif fusible à 123° et cet acide seul.

On peut préparer le même éther en traitant l'acide en solution alcoolique par le gaz chlorhydrique sec. Par saponification, cet éther fournit *deux acides* : l'un, très soluble, fusible à 123°, l'acide maléinoïde ; l'autre, peu soluble, fusible à 192°, l'acide fumaroïde.

Sel de baryum. — Petites aiguilles blanches, renfermant $3H^2O$.

Sel de calcium. — Poudre cristalline blanche, renfermant $2H^2O$, plus solubles dans l'eau à froid qu'à chaud.

Imide $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}CO \\ | \\ CH^3\text{-}CH\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!AzH$. — On l'obtient en chauffant le sel d'ammonium sec dans une atmosphère de gaz ammoniac. Par distillation à 260-265°, on obtient une masse cristalline, fusible à 87°, qui cristallise dans l'alcool étendu en groupes de prismes étoilés, fusibles à 109-110°.

Dérivés de l'acide fumaroïde, fusible a 192°. — *Éther méthylique.* — C'est un liquide incolore, qui bout à 198-199°. Saponifié, il fournit uniquement l'acide primitif, fusible à 192°.

Éther éthylique. — Liquide incolore, bouillant à 219°,5. Sa densité à 0° est 1,013. Préparé au moyen du sel d'argent et de l'iodure d'éthyle, il fournit l'acide primitif, fusible à 192°, lorsqu'on le saponifie. Préparé au moyen de l'acide en solution alcoolique et du gaz chlorhydrique, il fournit par saponification un mélange des deux acides diméthylsucciniques symétriques.

Ainsi, chacun des deux acides diméthylsucciniques symétriques, traité en solution alcoolique par l'acide chlorhydrique, se transforme partiellement en son isomère.

Le *sel de baryum* de l'acide fumaroïde cristallise bien dans l'eau ; il renferme $4H^2O$.

Le *sel de calcium* renferme H^2O.

Imide. — Ce corps, préparé comme le dérivé correspondant de l'acide maléinoïde, présente les mêmes propriétés. Les deux corps doivent être considérés comme *identiques*.

Bromuration de l'acide fondant à 192°. — On additionne par petites portions un mélange de 10 grammes de brome et 0gr,1 de phosphore amorphe, de 1 gramme d'acide, et on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que tout dégagement d'acide bromhydrique ait cessé. Le produit de la réaction cristallise dans l'eau en lamelles blanches, fusibles à 96°, présentant toutes les propriétés de l'anhydride pyrocinchonique $\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{-}CO \\ \| \\ CH^3\text{-}C\text{-}CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

L'isomérie des deux acides diméthylsucciniques symétriques se retrouve donc chez quelques-uns de leurs dérivés ; mais toutes

les réactions qui prennent naissance à une température élevée donnent lieu à des dérivés identiques. A. FB.

Sur « l'acide carballylique isomère » décrit par E. Guinochet; R. DEMUTH et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 529). — E. Guinochet a récemment annoncé (*C. R.*, t. **108**, p. 300 et 906) qu'en chauffant trente-six heures à 115-120° l'acide aconitique avec 4 atomes de brome, on obtient un acide tribromocarballylique qui fournit, par élimination du brome au moyen de l'amalgame de sodium, un acide carballylique isomère.

Les auteurs ont constaté que les acides obtenus sont en réalité de l'acide dibromosuccinique et de l'acide succinique. A part l'interprétation des résultats indiqués par Guinochet, les faits expérimentaux décrits par cet auteur ont été reconnus parfaitement exacts. F. R.

Réduction de l'acide tartrique; M. BALLO (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 750). — La formation du sucre dans les végétaux a donné lieu à deux hypothèses : la première, celle de Liebig, suppose que cette production de sucre est précédée de celle d'acides organiques de constitution simple ; la deuxième, celle de Baeyer, voit dans l'acide carbonique et dans ses produits de réduction, en particulier l'aldéhyde formique, l'origine des éléments hydrocarbonés. Cette dernière manière de voir a été confirmée en partie par les travaux de Lœw ; l'auteur apporte quelques faits à l'appui de la première hypothèse dans les résultats d'une étude sur le rôle du fer de la chlorophylle.

Se proposant d'étudier l'action du fer sur les acides végétaux, il a commencé par l'acide tartrique. On dissout de l'acide tartrique dans son poids d'eau avec son poids ou le dixième de son poids de sulfate ferreux cristallisé. On chauffe au bain-marie ; au bout de quelque temps, il se forme un précipité gris-jaunâtre. On évapore au bain de sable, en agitant constamment, jusqu'à ce que la liqueur se solidifie par le refroidissement; puis on épuise la masse à l'alcool fort. On chasse l'alcool par évaporation, on dissout le résidu dans l'eau, on neutralise la solution par un lait de chaux, et on évapore la liqueur filtrée à consistance sirupeuse. Le sirop laisse déposer, à l'état cristallin, le sel de calcium d'un acide que l'auteur appelle *acide isoarabique.*

Pour isoler l'acide, on transforme le sel de calcium en sel de plomb, et on décompose celui-ci par l'hydrogène sulfuré, ou bien on précipite la chaux par la quantité exactement nécessaire d'acide

oxalique. En concentrant la solution et l'additionnant d'alcool, on précipite la petite portion de sel non décomposé qu'elle retient. On filtre, on concentre, on rajoute de l'alcool et de l'éther; il se dépose à la longue une petite quantité d'un corps cristallin, *l'hydrate d'acide isoarabique*. La liqueur, filtrée et concentrée, reste sirupeuse dans l'air sec. Ce sirop répond à la formule $C^6H^{10}O^5$.

L'acide isoarabique est miscible à l'eau en toutes proportions; il est doué d'une odeur de caramel. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling. Il est dextrogyre $[\alpha]_D = +20°$.

Le *sel de potassium* $C^6H^9O^5K$, préparé en décomposant le sel de calcium par le carbonate de potassium, cristallise bien.

Le *sel de calcium* $(C^6H^9O^5)^2Ca + 9H^2O$ est caractéristique. Il cristallise assez bien; sa solution concentrée présente l'aspect de la gomme arabique. Il ne perd à 100-120° qu'une partie de son eau; le reste ne s'évapore qu'à 140°, température à laquelle une partie du sel se décompose. Il se forme un *sel basique*, suivant l'équation

$$2(C^6H^9O^5)^2Ca + H^2O = (C^6H^9O^5)^2Ca.CaO + 2C^6H^{10}O^5.$$

Cette décomposition se produit également lorsqu'on concentre la solution du sel ou qu'on abandonne à lui-même le sel cristallisé ou en solution. Le sel basique est une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il présente les propriétés du tartrate de calcium. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal; le sel neutre présente la même propriété.

L'acétate de plomb donne avec l'isoarabate de calcium un précipité qui renferme deux *sels de plomb* répondant aux formules $(C^6H^9O^5)^2Pb$ et $(C^6H^9O^5)Pb.PbO$.

L'*hydrate d'acide isoarabique* répond à la formule $C^6H^{12}O^6$. C'est donc un isomère du dextrose. Il ne réduit pas la liqueur de Fehling.

En même temps que ces corps, il se forme, comme il a été signalé plus haut, un précipité gris-jaunâtre, qui est le sel de fer d'un acide riche en oxygène.

Le sulfate de fer réduit donc l'acide tartrique en donnant des corps très voisins des hydrates de carbone. Peut-être y a-t-il lieu d'attribuer au fer un rôle analogue dans la formation de ces hydrates de carbone chez les plantes. A. FR.

Sur l'acide dioxystéarique; M. GRÖGER (*D. ch. G.*, **22**, p. 620). — En oxydant le suif par le permanganate de potassium en solution alcaline (t. **46**, p. 66), l'auteur a obtenu un

acide auquel il a attribué la formule $C^{26}H^{52}O^{6}$. Saytzeff (t. 46, p. 675), a obtenu, en oxydant l'acide oléique, un acide dioxystéarique répondant à la formule $C^{26}H^{52}O^{6}$, mais dont l'analyse, après purification convenable, conduit à la formule $C^{18}H^{36}O^{4}$, et qui présente d'ailleurs les mêmes propriétés que l'acide décrit par l'auteur. C'est la seconde des deux formules qu'il faut adopter. L'auteur a reconnu que le sel d'argent, de l'analyse duquel il avait déduit la formule $C^{26}H^{52}O^{6}$, renferme des proportions d'argent qui peuvent varier de 11,86 à 22,65 0/0 suivant son mode de préparation. On n'obtient ce sel, avec sa teneur normale en argent, 25,53 0/0, qu'en neutralisant par le carbonate de sodium sec la solution de l'acide dans l'alcool absolu, et précipitant la liqueur filtrée par un excès de nitrate d'argent.

L'acide se solidifie à 120-121° ; il fond à 125-125°,5 ; après une série de fusions successives, son point de fusion s'élève à 130-131°,5. Il y a là quelques divergences avec les données de Saytzeff ; mais cependant, l'identité des deux acides ne paraît pa douteuse. A. FB.

Transformation du palmitonitrile en hexadécylamine ; F. KRAFFT et A. MOYE (*D. ch. G.*, t. 22, p. 811). — Pour préparer l'hexadécylamine, on part du palmitonitrile $C^{16}H^{31}Az$, fusible à 31° et bouillant à 196° sous la pression de 15 millimètres. On dissout 3 parties de ce nitrile dans 30 parties d'alcool absolu, et on ajoute peu à peu 4 parties de sodium ; on a soin de laisser la masse s'échauffer suffisamment pour qu'elle reste liquide. Au bout de deux à trois heures, on chauffe au bain d'huile en montant peu à peu de 60 à 120°. Toute l'opération demande huit à dix heures. On verse le liquide dans une grande quantité d'eau, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique, et on sépare par filtration le précipité floconneux de chlorhydrate d'hexadécylamine. Pour le purifier, on le dissout dans une petite quantité d'alcool, et on précipite par l'éther la solution fortement refroidie. On obtient ainsi, avec 100 grammes de nitrile, 70 grammes de chlorhydrate d'hexadécylamine cristallisé en lamelles brillantes, répondant à la formule $Az(C^{16}H^{33})H^{2}.HCl$. Le chloroplatinate répond à la formule $[Az(C^{16}H^{33})H^{2}.HCl]^{2}PtCl^{4}$.

On obtient facilement l'hexadécylamine en distillant son chlorhydrate dans le vide avec de la potasse et du sodium. Cette base s'altère rapidement en fixant l'acide carbonique de l'air. Elle fond à 45-46° et bout à 187° sous la pression de 15 millimètres. A la pression normale, elle bout sans se décomposer à 330°. Elle se

solidifie en une masse formée de grandes lames, dont le point de fusion s'élève rapidement au contact de l'air. Elle est presque insoluble dans l'eau.

L'iodhydrate diffère du chlorhydrate en ce qu'il est très peu soluble dans l'alcool froid. Il fond en se décomposant à 170-172°.

On peut aussi préparer l'hexadécylamine par la méthode classique d'Hofmann, en chauffant pendant cinq à six heures, à 110-150°, 11 parties d'iodure de cétyle avec 18 parties d'ammoniaque alcoolique à 6 0/0. On évapore à sec, et on chauffe au bain-marie avec de la potasse concentrée. La distillation fractionnée dans le vide permet d'isoler facilement l'hexadécylamine ; mais il est moins facile de la purifier qu'en employant la première méthode de préparation.

Mono-éthylhexadécylamine $Az(C^2H^5)(C^{16}H^{33})H$. — Lorsqu'on chauffe pendant trois ou quatre heures, à 150°, l'hexadécylamine avec un excès d'iodure d'éthyle, on obtient des lamelles brillantes qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré. Ce corps, qui fond en se décomposant à 162-166°, est l'*iodure de mono-éthylhexadécylammonium* $Az(C^2H^5)(C^{16}H^{33})H^2I$. Chauffé au bain-marie avec de la potasse à 50 0/0, il se transforme en *mono-éthylhexadécylamine*. On enlève ce corps au produit de la réaction au moyen de l'éther, et on le rectifie sur de la potasse fondue et du sodium. Il bout à 195-196°, sous la pression de 15 millimètres, et se solidifie en une masse cristalline incolore et inodore, qui fond à 27-28°. Sous la pression normale, il bout en se décomposant à 342°.

Diéthylhexadécylamine $Az(C^2H^5)^2(C^{16}H^{33})$. — En chauffant en tubes scellés, à 150°, 5 parties d'iodure de cétyle et 2 parties de diéthylamine, on obtient l'*iodure de diéthylhexadécylammonium* $Az(C^2H^5)^2(C^{16}H^{33})HI$. On chauffe le produit de la réaction avec de la potasse concentrée, et on rectifie la base huileuse, qui se sépare, sur la potasse et le sodium. On obtient une masse formée de lamelles cristallines, de *diéthylhexadécylamine*, qui fondent à 6-8° et bouillent à 204-206° sous la pression de 15 millimètres, à 355° sous la pression normale. Ce corps doit être conservé à l'abri de l'air. Il fournit un chloroplatinate répondant à la formule

$$[Az(C^2H^5)^2(C^{16}H^{33})HCl]^2PtCl^4.$$

La diéthylhexadécylamine se combine facilement avec l'iodure d'éthyle, lorsqu'on chauffe les deux corps en tubes scellés. On obtient ainsi l'*iodure de triéthylhexadécylammonium* $Az(C^2H^5)^3(C^{16}H^{33})I$, qui, dissous dans l'alcool et précipité par l'éther, fond à 180-181° se décomposant. A. FB.

Sur quelques points d'ébullition dans la série des acides oxalique et oléique; F. KRAFT et H. NŒRDLINGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 816). — Les auteurs ont étudié les points d'ébullition des acides des séries oxalique et oléique à diverses pressions ; on n'a, en effet, déterminé approximativement ces points d'ébullition que pour la pression normale.

On sait que l'acide *malonique* se décompose en acides acétique et carbonique à une température basse. Si on le chauffe à une température légèrement inférieure à son point de fusion, sous la pression de 8 à 10 millimètres, il se sublime, sans s'altérer, en prismes fusibles à 133-134° ; mais il ne peut être distillé sous cette pression.

L'acide *succinique* se sublime également dans les mêmes conditions. Si l'on chauffe davantage, il se décompose en anhydride et en eau. On peut recueillir cet anhydride à l'état de pureté en faisant précéder le récipient de l'appareil distillatoire d'un vase chauffé à une température suffisante pour que l'eau ne s'y condense pas. Cet anhydride présente aux différentes pressions les points d'ébullition suivants :

10 millimètres.....	131°	100 millimètres....	189°
15 —	139	760 —	261
50 —	169		

L'*acide pyrotartrique normal* (glutarique) $CO^2H.(CH^2)^3.CO^2H$ présente aux basses pressions la même propriété que sous la pression normale : il se décompose en anhydride et en eau. L'acide étudié, fusible à 97°,5, avait été préparé en saponifiant par l'acide chlorhydrique fumant le cyanure de triméthylène, préparé lui-même avec le bromure de triméthylène. Le cyanure de triméthylène, aux pressions de 10, 15, 50 et 100 millimètres, bout respectivement à 142°, 149°, 181°,5 et 203°. L'acide préparé au moyen de ce corps bout, sans décomposition notable, à 195-198°, sous la pression de 10 millimètres, lorsqu'on le chauffe rapidement et en petite quantité. Chauffé lentement, il se décompose en eau et en anhydride, qu'on peut isoler comme l'anhydride succinique. Cet anhydride présente les points d'ébullition suivants :

10 millimètres.....	150°	100 millimètres..	211°
15 —	158	760 — ..	286-288°
50 —	189		

L'acide *adipique* $CO^2H(CH^2)^4CO^2H$ est le premier terme de la série qui distille sans décomposition sous la pression normale ;

on peut le chauffer longtemps à basse pression, sans qu'il donne d'anhydride. Les termes plus élevés de la série sont également stables et ont fourni les résultats suivants. Le nombre placé immédiatement au-dessous de chaque acide indique son point de fusion.

PRESSION en millimètres de mercure.	ACIDE adipique $C^6H^{10}O^4$ 149-149°,5.	ACIDE pimélique $C^7H^{12}O^4$ 103°.	ACIDE subérique $C^8H^{14}O^4$ 140°.	ACIDE azélaïque $C^9H^{16}O^4$ 106°.	ACIDE sébacique $C^{10}H^{18}O^4$ 133-133°,5.
10................	205,5	212	219,5	225,5	232
15................	216,5	223	230	237	243,5
50................	244,5	251,5	258,5	265	273
100................	265	292	279	286,5	294,5

Sous la pression normale, le point d'ébullition est environ de 70° plus élevé que sous la pression de 100 millimètres.

La distillation sous pression basse peut donc rendre de grands services dans l'étude de ces acides ; elle en rend surtout avec les acides de la série oléique, qui ne peuvent être distillés sans décomposition sous la pression normale. Voici les résultats que les auteurs ont obtenus avec ces acides :

PRESSION en millimètres de mercure.	ACIDE oléique $C^{18}H^{34}O^2$.	ACIDE élaïdique $C^{18}H^{34}O^2$.	ACIDE érucique $C^{22}H^{42}O^2$.	ACIDE brassidique $C^{22}H^{42}O^2$.
10......................	223	225	254,5	256
15......................	232,5	231	264	265
30......................	240,5	231,5	281	282
50......................	261	266	»	»
100......................	285,5-286	287,5-288	»	»

Les auteurs donnent, en terminant, une description de l'appareil dont ils se sont servis (voir la description et la figure dans le mémoire original). A. FB.

Sur les disulfones et les trisulfones; E. FROMM (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 135-167) (1). — Les disulfones $H^2C(SO^2R')^2$ et $R'HC(SO^2R')^2$ sont susceptibles d'échanger 1 atome d'hydrogène contre du sodium, ce qui n'a pas lieu pour disulfones de la forme $R''.C(SO^2R')^2$. Les alcalis et l'hydro-

(1) Voir les extraits suivants : BAUMANN, *Bull.*, t. **45**, p. 464 et t. **47**, p. 523; NN et ESCALES, *Bull.*, t. **47**, p. 524; FROMM, *Bull.*, t. **50**, p. 123.

gène naissant sont sans action sur les disulfones $R'HC(SO^2R')^2$, tandis qu'ils dédoublent ou réduisent les disulfones $H^2C(SO^2R')^2$. Les dérivés bromés $R'BrC(SO^2R')^2$ et $Br^2C(SO^2R')^2$ abandonnent facilement leur brome par l'action des alcalis, comme l'ont constaté MM. Escales et Baumann, qui n'ont pas étudié les produits formés. L'auteur a abordé cette question, ainsi que plusieurs autres points relatifs à ces disulfones.

Éthylidène-diéthylsulfone $H^3C\text{-}HC{=}(SO^2C^2H^5)^2$. — MM. Baumann et Escales ont obtenu ce composé par oxydation de l'acide dithio-éthylpropionique. L'auteur l'a préparé en oxydant l'éthylmercaptal acétaldéhydique par le permanganate et l'acide sulfurique. Ce *mercaptal* $H^3C\text{-}HC(SC^2H^5)^2$, préparé par le mercaptan éthylique et l'aldéhide acétique puis addition de chlorure de zinc comme agent déshydratant, est une huile incolore, d'une odeur désagréable, plus léger que l'eau et distillant à 187°. Son oxydation donne, outre la disulfone, de l'éthylsulfonate de potassium, $C^2H^5SO^3K$. L'éthylidène-diéthylsulfone fond à 75° et bout vers 320° en se décomposant. Son dérivé bromé $H^3C\text{-}CBr(SO^2C^2H^5)^2$ fond à 115°, il cède facilement son brome à la potasse, à l'éthylate et au mercaptide de sodium, à l'aniline, mais dans aucun cas il ne fournit un dérivé correspondant de substitution, tel que $H^3C\text{-}COH(SO^2C^2H^5)^2$, mais il y a régénération de la disulfone, avec produits secondaires. Du reste, le dérivé bromé est très stable et se dissout sans altération dans l'acide sulfurique concentré. La *chloréthylidène-diéthylsulfone* $H^3C.CCl(SO^2C^2H^5)^2$ a été obtenue dans l'action du chlorure phénylsulfonique $C^6H^5SO^2Cl$ en présence de $NaOC^2H^5$ sur la disulfone, réaction dans laquelle l'auteur pensait obtenir la triéthylsulfone $H^3C.C\begin{matrix}\diagup(SO^2C^2H^5)^2\\ \diagdown(SO^2C^2H^5)\end{matrix}$. Le composé chloré (il est accompagné de phénylsulfinite $C^6H^5SO^2Na$ et d'alcool) cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 102-103°. Il a aussi été obtenu en faisant agir le chlore au soleil pendant quinze jours sur une solution aqueuse de la disulfone.

L'*iodéthylidène-disulfone* $CH^3.CI(SO^2C^2H^5)^2$, obtenue par l'action directe de l'iode à l'ébullition, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles fusibles à 128-129°.

Diéthylsulfone-diméthylméthane (*sulfonal*) $(H^3C)^2.C(SO^2C^2H^5)^2$. Ce corps, déjà décrit par M. Baumann, a été obtenu par l'auteur en traitant une solution alcaline de diéthylsufone par l'iodure de méthyle. Il cristallise par le refroidissement et fond à 125-126°. Il est soluble dans le brome qui est du reste sans action, même à 150°. L'obtention du dérivé éthylé est plus difficile, et il faut

chauffer la disulfone avec un excès d'iodure d'éthyle et de l'éthylate de sodium pendant vingt heures.

Le *dérivé éthylé* $H^3C.C(C^2H^5)(SO^2C^2H^5)^2$, qui a aussi été préparé par oxydation du *mercaptal* $CH^3.C(C^2H^5)(SC^2H^5)^2$, cristallise dans l'alcool en tables quadratiques fusibles à 76°. Ce mercaptal lui-même est une huile plus légère que l'eau (point d'ébullition non déterminé) qu'on obtient par l'action du mercaptan sur l'éthylacétyle en présence du chlorure de zinc.

Ethylmercaptal propionaldéhydique $H^3C.H^2C.HC(SC^2H^5)^2$. — C'est une huile légère distillant à 196-200° qui est convertie en *propylidène-diéthylsulfone* $H^3C.H^2C.HC(SO^2C^2H^5)^2$ lorsqu'on l'agite avec du permanganate et de l'acide sulfurique. Cette disulfone cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau, fusibles à 77-78°. Son *dérivé méthylé* $C^2H^5(CH^3)C(SO^2C^2H^5)^2$, qui fond à 76°, s'obtient par son ébullition avec de l'iodure de méthyle et de la soude.

Le *mercaptal isobutylique* $(H^3C)^2.HC.HC(SC^2H^5)^2$, obtenu comme les autres mercaptals, est une huile distillant à 200-210° et donne par oxydation l'*isobutylidène-diéthylsulfone* $(CH^3)^2CH.CH(SO^2C^2H^5)^2$ un peu soluble dans l'eau bouillante et cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 94°. On n'a pu ni méthyler ni bromurer cette disulfone.

Ethylmercaptal benzaldéhydique $C^6H^5.CH(SC^2H^5)^2$. — Huile légère se décomposant par la distillation.

La *benzylidène-diéthylsulfone* $C^6H^5.CH(SO^2C^2H^5)^2$, *qui en dérive* par oxydation, cristallise dans l'eau bouillante en courtes aiguilles fondant à 133-134°, insolubles dans l'eau froide, mais solubles dans les alcalis d'où elle est précipitée par CO^2. Maintenue en ébullition avec de l'éthylate de sodium et de l'iodure de méthyle, elle fournit le *diéthylsulfone-phénylméthylméthane* $C^6H^5.C(CH^3)(SO^2C^2H^5)^2$ cristallisable dans l'eau bouillante en aiguilles qui fondent à 100-101°.

MÉTHYLÈNE-DISULFONE $H^2C.C(SO^2R')^2$. — L'*éthylmercaptal de la formaldéhyde* $H^2C.C(SC^2H^5)^2$, a été préparé en faisant bouillir une solution alcoolique de mercaptide de sodium avec du chlorure ou de l'iodure de méthylène. A la distillation du produit, il passe du mercaptan, du disulfure d'éthyle et une huile qui passe à 178-181° et qui constitue le mercaptal. Celui-ci fournit, par oxydation, le *diéthylsulfone-méthane* $H^2C.C(SO^2C^2H^5)^2$, déjà obtenu par M. Baumann en oxydant l'éther orthothioformique. L'addition de brome à la solution aqueuse de cette disulfone en précipite le *dérivé dibromé* $Br^2C.C(SO^2C^2H^5)^2$ insoluble dans l'eau froide,

fusible à 131°. L'action de l'iodure de méthyle sur la solution alcaline de la disulfone fournit le *sulfonal* $(CH^3)^2C(SO^2C^2H^5)^2$ signalé plus haut. L'action de l'iodure d'éthyle est beaucoup plus lente et donne le *diéthylsulfone-diéthylméthane* $(C^2H^5)^2C(SO^2C^2H^5)^2$ qui cristallise dans l'alcool et qui fond à 86-88°.

Le *composé chloré* $Cl^2C.C(SO^2C^2H^5)^2$ s'obtient par l'action du chlore sur la solution aqueuse de la disulfone et cristallise dans l'eau bouillante en longues aiguilles fusibles à 98-99°. Le *dérivé diiodé* (action de l'iodure ioduré de potassium à la lumière) fond à 176-177° en brunissant. L'action de la potasse sur le dérivé bromé est semblable à celle qu'elle exerce sur l'éthylidène-disulfone bromée.

Phénylmercaptal de la formaldéhyde $H^2C(SC^6H^5)^2$. — Il a été préparé par le phénylmercaptide de sodium et le chlorure de méthylène ; c'est une huile brune, plus dense que l'eau et que l'oxydation transforme en *diphénylsulfone-méthane* $H^2C(SO^2C^6H^5)^2$, qui cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 118-119°, solubles dans les alcalis. Traitée en présence de soude par les iodures de méthyle et d'éthyle, cette sulfone fournit les composés $(CH^3)^2C(SO^2C^6H^5)^2$ et $(C^2H^5)^2C(SO^2C^6H^5)^2$ cristallisables dans l'alcool bouillant ; le premier fond à 182° ; le second, à 130-131°.

Trisulfones. — Après diverses tentatives pour obtenir des composés de cet ordre, l'auteur y est parvenu en chauffant le diéthylsulfone-dibromométhane avec du mercaptan phénylique et de la soude. Par le refroidissement, il se dépose du sulfure de phényle fusible à 60°, tandis qu'il reste en dissolution le *diéthylsulfone-thiophénylméthane* qui ne se dépose que par l'addition d'un acide. Il est peu soluble dans l'eau bouillante, soluble dans les alcalis et les carbonates alcalins ; il cristallise dans l'alcool en tables brillantes fusibles à 86°. Sa formation, à l'état de sel de sodium, a lieu d'après l'équation :

$$Br^2C(SO^2C^2H^5)^2 + 3NaSC^6H^5 = (C^6H^5S)NaC(SO^2C^2H^5)^2 + (C^6H^5S)^2 + 2NaBr$$

Oxydée en solution alcaline par la permanganate, cette thiodisulfone donne, après 12 heures, le *diéthylsulfone-phénylsulfone-méthane* $(C^6H^5SO^2)HC(SO^2C^2H^5)^2$, qui se précipite à l'état cristallin lorsqu'on acidule la solution. Cette trisulfone cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles blanches, fusibles à 165-166°. Son caractère acide est très prononcé, car elle n'est précipitée de ses solutions alcalines ni par l'acide carbonique ni par l'acide acétique, et elle décompose les carbonates déjà à froid ; sa solution aqueuse rougit le tournesol. ED. W.

Sur quelques dérivés de l'éther acétylacétique; R. SCHŒNBRODT (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 168-205. — L'auteur a soumis le cupracétylacétate d'éthyle à l'action des halogènes, du soufre et du phosphore. Le composé cuivrique facile à obtenir par la méthode de Conrad et Guthzeit (1) se comporte dans bien des cas autrement que le composé sodique ; ainsi l'iode, en agissant sur ce dernier, le transforme en diacétyl succinate d'éthyle, tandis qu'avec le composé cuivrique il donne, par substitution, l'acétyliodacétate d'éthyle.

Acétylacétate d'éthyle monochloré. — On délaye le cupracétylacétate d'éthyle dans le chloroforme et on y fait passer un courant de chlore, en refroidissant; on agite ensuite la solution chloroformique avec de la soude et on distille le chloroforme, puis le résidu huileux, dont la majeure partie passe à 193-195°; c'est l'éther monochloré déjà décrit par Allihn $CH^3.CO.CHCl.CO^2C^2H^5$. Si l'on agite une solution aqueuse d'acétate de cuivre avec la solution alcoolique de cet éther, il se sépare des gouttes huileuses qui cristallisent après quelque temps; ce corps cristallise dans l'alcool en belles aiguilles vertes, qui constituent le composé cuivrique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CCl\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad > Cu \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CCl\text{-}CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

Par une action prololongée du chlore, c'est l'acétyldichloracétate d'éthyle qui prend naissance.

Ether acétylbromacétique. — On a fait agir 15 grammes de brome dissous dans le chloroforme sur 20 grammes de cupracétylacétate d'éthyle, puis on a distillé le produit. L'éther monobromé fond à 210-215° avec décomposition partielle; dans le vide (51 millimètres) il passe à 125°. Il donne un composé cuivrique déjà signalé par M. Duisberg (t. **38**, p. 391), et qui, par le brome, donne l'éther dibromé $CH^3.CO.CBr^2.CO^2C^2H^5$ distillant à 180° sous 51 millimètres de pression.

Éther acétyliodacétique $CH^3.CO.CHI.CO^2C^2H^5$. — On fait agir 3 atomes d'iode sur 1 molécule de cupracétylacétate d'éthyle délayé dans l'éther, puis on distille la solution éthérée, qui laisse l'éther iodé sous la forme d'une huile jaune-brun, qu'on n'a pas pu purifier complètement. Densité à 14° = 1,7053 ; se décompose

(1) On ajoute une solution très étendue d'acétate ou de sulfate de cuivre à un mélange à volumes égaux d'éther acétylacétique et d'alcool, puis on neutralise le mélange par une solution titrée d'ammoniaque, qu'on ajoute peu à peu en agitant (*D. ch. G.*, t. **19**, p. 21).

déjà à 25 degrés sous une diminution de pression. Le dérivé cuivrique qu'il fournit est également très altérable.

Le chlorure d'argent convertit l'éther iodé en éther monochloré. Le cyanate d'argent le transforme en grande partie en succinylesuccinate d'éthyle, d'après l'équation

$$2C^6H^9IO^3 + 2AgCAz = 2AgI + 2HCAz + C^{12}H^{16}O^6.$$

L'azotite d'argent, d'abord sans action sur l'éther iodé, occasionne après quelques heures une violente explosion. En opérant la réaction en présence d'éther pour diluer le produit, et un excès d'azotite d'argent, on a obtenu après 24 heures et distillation de l'éther, une huile jaune exempte d'iode, insoluble dans l'eau et se décomposant à une température peu élevée avec dégagement de HCAz. Le dosage de l'azote (7,06 0/0) s'accorde approximativement avec la formule de l'éther acétyle-nitroacétique (théorie (8,0 0/0). Ce corps donne une coloration rouge avec le phénol et SO^4H^2. Il ne fournit pas de coloration par le nitrite de potassium et l'acide sulfurique, ce qui devrait avoir lieu si le corps renfermait le groupe $CH(AzO^2)$ des pseudonitrols. Aucune des réactions simples essayées par l'auteur n'a pu conduire à une conclusion relative à la constitution du corps en question.

Enfin l'action de la phénylhydrazine fournit, avec élévation de température, un produit solide, cristallisable dans l'alcool en aiguilles orangées fusibles à 157°, qui constituent la (1)-*phényle*-(3) *méthyl*-(4) *isonitroso*-(5) -*pyrazolone* de Knorr (*Lieb. Ann.*, t. **238**, p. 185.)

$$\begin{array}{c} C^6H^5.Az \\ Az\diagup \;\; \diagdown CO \\ CH^3\text{-}C \overset{\|}{} \!\!-\!\!-\!\!-\!\! \overset{|}{} C{=}AzOH \end{array}$$

L'auteur pensait, en conséquence, que le composé étudié était l'éther acétylacétique nitrosé, formé d'après l'équation :

$$C^6H^9IO^3 + 2AgAzO^2 = AgI + AgAzO^3 + C^6H^9(AzO)O^3;$$

mais cette interprétation devait tomber par ce fait que la même nitrosopyrazolone se forme par l'action de la phénylhydrazine sur les éthers acétylacétiques halogénés. Dans ce cas, il se forme en même temps de l'aniline et de l'ammoniaque, de sorte qu'on peut représenter la réaction par l'équation :

$$C^6H^9ClO^3 + 3C^6H^5Az^2H^3 = C^{10}H^9Az^3O^2 + 2C^6H^7Az + AzH^4Cl + C^2H^5OH.$$

L'acétyliodacétate d'éthyle réagit sur le sodium-acétylacétate

d'éthyle en donnant comme produit principal l'éther diacétosuccinique, fusible à 78°

$$\begin{array}{l} CH^3.CO\text{-}CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ CH^3.CO\text{-}CH.CO^2C^2H^5 \end{array}.$$

Cette formation montre que le composé iodé et le composé sodique renferment l'un et l'autre un *groupe acétyle intact*. A côté de l'éther diacétosuccinique il se forme un composé fusible à 87° et cristallisé en aiguilles.

L'argent métallique enlève à l'ébullition l'iode à l'éther acétyliodacétique en donnant l'*éther diacétyle fumarique* que M. Just a obtenu par l'action de l'iode sur le sodium-diacétosuccinate d'éthyle (*Bull.* t. **46**, p. 345).

Acétyle-thioacétate d'éthyle $[CH^3.CO.CH.CO^2C^2H^5]^2S$. — L'auteur a obtenu ce composé, déjà signalé par M. Buchka (t. **46**, p. 346) en faisant bouillir 25 grammes de cupracétylacétate d'éthyle bien sec avec 2gr,5 de soufre en présence de benzine. Le produit sulfuré cristallise par l'évaporation de la solution benzinique séparée du sulfure de cuivre formé. Il forme des aiguilles blanches, fusibles à 90° (M. Buchka a indiqué 81°). La saponification par la potasse le dédouble en *acide thiodiglycolique* $S(CH^2.CO^2H)^2$, acide acétique et alcool.

Le *phosphore* ordinaire réagit très fortement sur le cupracétylacétate d'éthyle, en présence d'alcool absolu ou d'éther. La solution alcoolique, filtrée du phosphure de cuivre, laisse par la distillation au bain-marie un liquide jaune d'une odeur phosphorée distillant, à 180° dans un courant d'hydrogène (point d'ébullition de l'éther acétylacétique), et renfermant environ 6 0/0 de phosphore. Un examen plus approfondi a montré que ce produit est un mélange d'éther acétylacétique et de phosphite triéthylique.

Le *chlorure d'arsenic* paraît réagir sur le composé cuivrique d'après l'équation

$$2(C^6H^9O^3)^2Cu + 2AsCl^3 = 2As + Cu^2Cl^2 + 4C^6H^9ClO^3.$$

Le *cyanogène* paraît être sans action sur la solution alcoolique du composé cuivrique. Le peroxyde d'azote l'attaque assez vivement et fournit une huile, qui paraît identique à celle résultant de l'action de AzO^2Ag sur l'éther acétyliodacétique. ED. W.

Sur l'acide acétone-diacétique ou hydrochélidonique; J. VOLHARD (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **252**, p. 206 à 239). — *Dilactone acétone-diacétique.* — Ce corps se produit lors-

qu'on maintient longtemps l'acide succinique en ébullition. Cet acide perd alors non seulement de l'eau, mais aussi CO^2. On opère dans une cornue lutée jusqu'à ce qu'une prise d'essai reste pâteuse par le refroidissement. On épuise ensuite la masse brune par le chloroforme bouillant, qui dissout la lactone et fort peu l'anhydride succinique. Après que celui-ci a cristallisé par le refroidissement, on distille le chloroforme; on fait bouillir le résidu avec de l'eau, on épuise la solution aqueuse refroidie, par agitation avec le chloroforme, enfin on fait cristalliser l'extrait chloroformique dans l'alcool bouillant. La dilactone $C^7H^8O^4$ se dépose par le refroidissement en lamelles incolores; elle cristallise au contraire en grands prismes orthorhombiques transparents par l'évaporation de sa solution dans un mélange d'alcool et de chloroforme. Rapport des axes = 0,8469 : 1 : 0,9816.

La *dilactone acétone-diacétique* $\begin{matrix} CH^2.CH^2 < \begin{matrix} CO \\ C \\ CO \end{matrix} > \begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix} \\ CH^2.CH^2 \end{matrix}$ est peu soluble dans l'eau bouillante, incolore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Elle fond à 75° et ne distille sans décomposition que dans le vide, à 200-205°.

L'eau bouillante, les alcalis, les acides concentrés transforment cette lactone en *acide acétone-diacétique* $CO < \begin{matrix} C^2H^4.CO^2H \\ C^2H^4.CO^2H \end{matrix}$ qu'on prépare le plus aisément en évaporant la solution de la lactone dans HCl concentré et faisant cristalliser le résidu dans l'eau bouillante. Il forme alors des lamelles très brillantes, orthorhombiques, solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool, peu solubles dans les autres dissolvants. Il fond à 143° et bout à une température plus élevée, en se décomposant et régénérant en grande partie la dilactone.

Les sels alcalins neutres cristallisent difficilement. Le *sel acide de potassium* $C^7H^9O^5K$ se précipite à l'état cristallin par l'addition d'alcool à sa solution aqueuse; il est très acide. Le sel $C^7H^9O^5Na$ s'obtient par l'évaporation en petits cristaux prismatiques. Le *sel neutre d'ammonium* perd de l'ammoniaque par la dessiccation; le sel acide cristallise dans l'alcool aqueux en lamelles anhydres. Le *sel de baryum* $C^7H^8O^5Ba$ cristallise avec 2 1/2 ou avec $2H^2O$ et est très soluble, ainsi que le *sel de calcium* qui cristallise mal avec $1H^2O$. Le *sel de magnésium* est sirupeux. Le *sel de manganèse* $C^7H^8O^5Mn + 2H^2O$ est très soluble et cristallise en aiguilles mamelonnées. Le *sel de zinc* est un précipité adamantin (lamelles hexagonales) très caractéristique, presque insoluble, renfermant

$C^7H^8O^5Zn + 2H^2O$. Le *sel de cadmium* ressemble au sel de zinc. Les sels de *cuivre*, de *plomb* et d'*argent* sont des précipités insolubles dans l'eau. L'*éther méthylique* $C^7H^8O^5(CH^3)^2$ cristallise en aiguilles arborescentes fusibles à 56° ; il distille à 276-277°. L'*éther diéthylique* est un liquide de 1,0862 de densité, dont le point d'ébullition, situé vers 300°, ne présente rien de constant.

L'acide acétone-diacétique est converti en sa lactone par le chlorure d'acétyle, l'anhydride acétique, l'anhydride phosphorique.

La *phénylhydrazide de l'acide* $C^{13}H^{16}Az^2O^4$ cristallise dans un mélange d'alcool et de benzine ; elle est incolore et fond à 107-108°. La *phénylhydrazide de l'éther diméthylique* $C^{15}H^{20}Az^2O^4$ cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches fusibles à 88-90° ; celle de l'éther éthylique est en prismes fusibles à 67°.

L'acide acétone-diacétique fournit avec l'hydroxylamine une *oxime* $C^7H^{11}AzO^5$ cristallisable dans l'eau en prismes qui fondent à 129°. Les oximes des éthers méthylique et éthylique cristallisent en aiguilles, qui fondent respectivement à 52° et à 38°.

L'acide acétone-diacétique est décomposé par l'acide azotique en donnant de l'acide succinique et de l'acide oxalique ; son oxydation par le permanganate donne les mêmes produits. Réduit par l'acide iodhydrique, il fournit l'*acide pimélique* $C^7H^{12}O^4$.

Les caractères de l'acide acétone-diacétique, ses dérivés, son oxydation et sa réduction établissent son identité avec l'*acide hydrochélidonique* $C^7H^{10}O^5$ de MM. Lieben et Haitinger (*Bull.*, t. **42**, p. 490) et avec l'*acide propione-dicarbonique* que M. Markwald a obtenu à l'aide de l'acide furfuracrylique (*Bull.*, t. **49**, p. 825 et (3) t. **1**, p. 129). ED. W.

Sur les acides oxycitraconiques et leurs dérivés ; P. MELIKOFF et M. FELDMANN. (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 87 à 95). — Les acides glycidiques (par exemple l'acide oxyacrylique) dérivés des acides monobasiques non saturés fixent aisément les éléments de l'eau, des hydracides, de l'ammoniaque. Les auteurs ont recherché si cette propriété s'étend aux acides glycidiques dérivés des acides bibasiques. Ils ont constaté que l'acide citraconique libre $CH^3C\begin{smallmatrix}\diagup COOH \\ \diagdown CH.COOH\end{smallmatrix}$ fixe aussi facilement que son sel de baryum les éléments de l'acide hypochloreux pour donner l'*acide chlorocitramalique* $CH^3.C(OH)(CO^2H).CHClCO^2H$, qui a aussi été préparé par la méthode de Gottlieb (*Bull.*, t. **17**, p. 57). Cet acide fond à 139° et non à 100° comme l'a indiqué Gottlieb. La potasse alcoolique le convertit en *acide oxycitraconique*. Cet

acide glycidique $CH^3.CH<\begin{smallmatrix}COOH\\CH\text{-}COOH\end{smallmatrix}$ (O pontant) ne se décompose qu'à 162° sans point de fusion fixe. Son *éther* $C^3H^4O(CO^2C^2H^5)^2$, obtenu par le sel d'argent et l'iodure d'éthyle, en présence d'éther absolu, distille à 244-245°. Densité à 0° = 1,1376 ; à 22° = 1,1167. L'acide oxycitraconique fixe HCl en solution concentrée, à 0° (et non à 110° comme l'a indiqué Morawski) pour donner un acide différent de l'acide chlorocitramalique, se présentant en tables rhombiques, fusibles à 162° et donnant des sels peu stables, se décomposant avec formation de chlorure métallique. Le *sel de calcium* renferme $C^5H^5CaClO^5 + 2H^2O$. Cet isomère chlorocitramalique a sans doute pour constitution :

$$CH^3.CCl(CO^2H).CH(OH).CO^2H.$$

La solution d'acide oxycitraconique dans l'ammoniaque, saturée à 0° par AzH^3 puis chauffée à 100° avec de l'ammoniaque alcoolique, fournit l'amidocitramalate d'ammonium, qui se dépose en longues aiguilles par l'évaporation. Ce sel a été converti en sel de plomb qui fournit l'acide libre par l'action de H^2S. L'*acide amidocitramalique* $C^3H^4(AzH^2)OH(COOH)^2$ cristallise en prismes d'apparence clinorhombique, presque insolubles dans l'alcool, très solubles dans l'eau (31 0/0 à 18°). Ses sels de calcium $(C^5H^8AzO^5)^2Ca$ et de baryum $(C^5H^8AzO^5)^2Ba$ sont amorphes et font de l'acide amidé un acide monobasique, fait qui est à rapprocher de celui qu'offrent les acides glycidiques dérivés des acides monobasiques, qui ne décomposent pas les carbonates. L'acide amidocitramalique s'unit aux hydracides ; le *chlorhydrate* $C^5H^9AzO^5.HCl$ cristallise par évaporation en prismes transparents obliques. ED. W.

Sur le tétrachlorodiacétyle symétrique ; S. LEVY et F. C. WITTE (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 83 à 107). — MM. Levy et Jedlika ont envisagé comme tel le composé $C^4H^2Cl^4O^2$ produit par l'action du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique sur l'acide chloranilique (t. **50**, p. 293). Les auteurs ont soumis ce corps à diverses réactions pour mettre sa constitution hors de doute.

Action de la phénylhydrazine. — Elle donne naissance au composé déjà signalé $C^{16}H^{14}Cl^2Az^4O$ sur la constitution exacte duquel les auteurs ne peuvent encore se prononcer. A chaud, ce composé réagit sur une nouvelle molécule de phénylhydrazine en donnant, avec élimination de AzH^3, un nouveau dérivé qui n'a pu être isolé.

Action de l'o-phénylène-diamine. — La réaction a lieu en solutions aqueuses bouillantes et fournit un précipité cristallin brun, qui cristallise dans l'alcool bouillant, avec intervention de noir animal, en lamelles nacrées incolores, fusibles à 177°; la benzine bouillante l'abandonne en tables rhomboédriques transparentes, du type anorthique (le mémoire en donne la description cristallographique). Ce composé est la *tétrachlorodiméthylquinoxaline*

$$\begin{matrix} CHCl^2-C=Az \\ | \\ CHCl^2-C=Az \end{matrix}\Big> C^6H^4.$$

Action de l'éthylène-diamine. — La réaction a lieu entre une molécule de diamine et deux molécules de diacétyle tétrachloré; elle est très énergique avec les solutions aqueuses, et une partie du produit se résinifie. Elle est plus régulière lorsqu'on opère sur les solutions alcooliques étendues; il faut alors chauffer le mélange jusqu'à coloration rouge, puis ajouter de l'eau qui précipite le produit. Celui-ci cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles feutrées, fusibles à 223° et renfermant $C^{10}H^{10}Cl^6Az^4O^4$. Il est produit d'après l'équation

$$2\begin{matrix} CO.CHCl^2 \\ | \\ CO.CHCl^2 \end{matrix} + C^2H^4(AzH^2)^2 = \begin{matrix} CHCl^2.CO.CO.CHCl.AzH \\ CHCl^2.CO.CO.CHCl.AzH \end{matrix}\Big> C^2H^4 + 2HCl.$$

Action de l'ammoniaque. — Elle fournit l'*amidotrichlorodiacétyle* $CHCl^2.CO.CO.CHClAzH^2$, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther et cristallisant dans la benzine bouillante en petites aiguilles fusibles à 127°. La réaction a lieu en ajoutant de l'ammoniaque aqueuse à une solution alcoolique du tétrachlorodiacétyle; elle est facilement accompagnée de produits résineux. Ce composé est basique et donne avec HCl deux espèces de cristaux : de grands prismes fusibles à 157° et de petites aiguilles. La constitution de ce dérivé amidé reste à établir.

Action de l'acide cyanhydrique. — M. Fittig a montré que le diacétyle fournit une dicyanhydrine avec CAzH; le dérivé tétrachloré se comporte de même et fournit la *tétrachloro-diacétyle-dicyanhydrine*, ainsi qu'une *monocyanhydrine*.

On maintient à 30 ou 40° le diacétyle chloré avec un excès d'acide cyanhydrique anhydre ou très concentré : il se produit peu à peu un liquide homogène incolore, qui se prend après quelques heures en une masse cristalline, mélange des deux cyanhydrines, qu'on sépare par la ligroïne chaude qui ne dissout que la monocyanhydrine. La *dicyanhydrine* qui reste cristallise dans un mélange d'éther et de ligroïne en agrégations mamelonnées. Elle est insoluble dans la ligroïne, peu soluble dans le sulfure de carbone, le

chloroforme et la benzine, soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther. Elle fond à 135-137° en se décomposant. La *monocyanhydrine* $CHCl^2.CO.C<^{(OH)CAz}_{CHCl^2}$ cristallise dans la benzine en tables incolores, qui fondent à 110-111° et se décomposent vers 155°.

Le chlorure d'acétyle fournit avec le dinitrile le *diacétate* $\begin{array}{l} CHCl^2\text{-}C(OC^2H^3O)CAz \\ \quad | \\ CHCl^2\text{-}C(OC^2H^3O)CAz \end{array}$ qui cristallise dans l'alcool aqueux chaud en aiguilles étoilées fusibles à 163°, peu solubles dans l'eau bouillante.

Action de HCl *sur la dicyanhydrine.* Elle n'a lieu qu'à 110° en tubes scellés et fournit de longues aiguilles solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, fusibles à 239-240° et ayant pour composition $C^6H^5Cl^4AzO$. C'est l'*imide* de *l'acide tétrachlorodiméthylracémique* (ou *tartrique*) $\begin{array}{l} CHCl^2.C(OH)\text{-}CO \\ \quad | \\ CHCl^2.C(OH)\text{-}CO \end{array}>AzH$. Elle donne par l'action du chlorure d'acétyle à 110° le *dérivé triacétylé* $\begin{array}{l} CHCl^2.C(OC^2H^3O)\text{-}CO \\ \quad | \\ CHCl^2.C(OC^2H^3O)\text{-}CO \end{array}>AzC^2H^3O$ qui cristallise dans l'alcool en petits prismes fusibles à 176-177°.

En traitant la dicyanhydrine, en solution acétique, par l'acide sulfurique, on la convertit dans la *diamide* $\begin{array}{l} CHCl^2.C(OH)COAzH^2 \\ \quad | \\ CHCl^2.C(OH)COAzH^2 \end{array}$ qui cristallise dans le chloroforme bouillant en aiguilles déliées, fusibles à 183°. L'acide chlorhydrique transforme cette diamide dans l'imide ci-dessus. ED. W.

Sur la tétrachloracétone symétrique; S. LEVY et A. CHURCHOD (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 108-114). — Les auteurs ont obtenu récemment l'*amide tétrachloroxy-isobutyrique symétrique* à l'aide de la cyanhydrine de la tétrachloracétone (1), mais ils n'en avaient obtenu qu'un faible rendement. L'opération réussit mieux en dissolvant le nitrile dans l'acide acétique cristallisable et y ajoutant le double de son poids d'acide sulfurique. Après quelques minutes d'ébullition, on étend d'eau

(1) Cette cyanhydrine donne avec l'anhydride acétique un *dérivé acétylé* caractéristique $C^6H^5Cl^4AzO^2$, qui cristallise dans l'éther en tables incolores, fusibles à 45-47° et émettant à la température ordinaire des vapeurs irritantes. (*Note des auteurs.*)

et on épuise la solution par l'éther, puis on fait cristalliser l'extrait éthéré dans la benzine ou dans l'éther.

Mis en digestion avec une solution de CO^3Na^2, les cristaux de cette amide se transforment peu à peu en aiguilles déliées cristallisables dans l'eau bouillante, fusibles à 127° et se volatilisant déjà au-dessous de 100°. Ce nouveau corps résulte d'une élimination de HCl et constitue l'*amide trichloropropylénoxyde-carbonique*

$$O\left\langle\begin{array}{l} CHCl \\ | \\ C\text{-}COAzH^2. \\ | \\ CHCl^2 \end{array}\right.$$

L'*acide tétrachloroxy-isobutyrique* symétrique

$$(CHCl^2)^2.C(OH).CO^2H,$$

a été obtenu en faisant digérer l'amide avec HCl concentré, en tubes scellés à 110-120°, extraction par l'éther et purification par le sel de potassium. Il cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 69-71°, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, la benzine, *très peu* dans la ligroïne et le sulfure de carbone bouillants. Son sel de potassium cristallise, par évaporation de sa solution concentrée, en prismes transparents incolores ; la concentration de sa solution doit se faire dans le vide, car la chaleur le décompose. ED. W.

Sur l'éthylène-phénylhydrazine ; O. BURCHARD (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 115-128). — Le bromure d'éthylène réagit très énergiquement sur la sodium-phénylhydrazine en présence de la benzine en donnant l'*éthylène-phénylhydrazine :*

$$2C^2H^4Br^2 + 2C^6H^5AzNa.AzH^2 = C^2H^4(AzC^6H^5AzH^2)^2 + NaBr.$$

Mais une réaction secondaire fournit toujours du bromure de vinyle C^2H^3Br et de la phénylhydrazine, réaction qu'on n'empêche qu'en partie en refroidissant le mélange, dès le début, à 0°. A la phénylhydrazine sodée, provenant de 60 grammes de phénylhydrazine, on ajoute 200 centimètres cubes de benzine desséchée, puis 32 grammes de bromure d'éthylène, dans un ballon refroidi à 0° et muni d'un réfrigérant à reflux. Après douze heures de repos on chauffe jusqu'à décoloration du mélange et, après refroidissement, on agite la solution avec de l'eau pour enlever NaBr, puis avec HCl étendu pour enlever la phénylhydrazine et son dérivé éthylénique. Après avoir étendu de *beaucoup* d'eau, on précipite par la soude, puis on fait cristalliser le précipité dans l'alcool bouillant, qui abandonne l'éthylène-phénylhydrazine par le refroi-

dissement. Cette base cristallise en tables allongées ou en cristaux volumineux (dans l'éther). Les cristaux sont clinorhombiques ($a : b : c = 1,0757 ; 1 : 0,4113 ; \beta = 74°7'$). Elle est peu soluble dans l'eau bouillante. Elle fond à 90°,5. Elle ne réduit la liqueur de Fehling qu'à l'ébullition et cela très lentement. Sa solution dans SO^4H^2 est colorée en rouge poupre par l'acide azotique, mais non par les autres oxydants. Le nitrite de sodium produit dans sa solution chlorhydrique, un précipité orangé de nitroso-éthylène-diphényldiamine $C^2H^4(AzC^6H^5AzO)^2$, soluble dans l'alcool bouillant et cristallisant en lamelles ou en aiguilles fusibles à 160°.

Le *chlorhydrate d'éthylène-phénylhydrazine*

$$C^2H^4(AzC^6H^5AzH^2.HCl)^2,$$

est soluble dans l'eau et précipitable par HCl concentré, peu soluble dans l'alcool. Le *sulfate* cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles soyeuses. L'*azotate* est plus soluble dans l'alcool et cristallise en lamelles ou en aiguilles fusibles à 172° en se décompo sant vivement. L'*oxalate* $C^2H^4(AzC^6H^5AzH^2)^2C^2O^4$ cristallise en aiguilles brillantes, fusibles à 183°.

L'éthylène-phénylhydrazine donne facilement des produits de condensation avec les anhydrides d'acides. L'*éthylène-acétylphénylhydrazine* $C^2H^4(AzC^6H^5AzHC^2H^3O)^2$ cristallise dans l'alcool bouillant en fines aiguilles, fusibles à 222°, insolubles dans l'éther, solubles dans l'acide acétique. L'*acide éthylène-phénylhydrazine-succinique* $C^2H^4(AzC^6H^5.AzH.COC^2H^4CO^2H)^2$ se sépare à l'état cristallin lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique d'éthylène-phénylhydrazine (une molécule) et d'anhydride succinique (deux molécules). Il cristallise dans l'alcool aqueux. Il fond à 203°. Son *sel de sodium* cristallise bien et donne des précipités avec les solutions métalliques; le *sel de plomb* est une poudre cristalline blanche. Lorsqu'on n'emploie qu'une molécule d'anhydride succinique, on obtient l'*éthylène-succinyle-phénylhydrazine* $C^2H^4(AzC^6H^5AzHCO)^2C^2H^4$; c'est un corps amorphe, précipitable par l'éther de sa solution chloroformique ; il s'agglutine à 100-140° et fond vers 126°. L'*éthylène-oxalylphénylhydrazine* $C^6H^4(AzC^6H^5.AzH)^2C^2O^2$, obtenue en chauffant l'oxalate d'éthylène-phénylhydrazine à 183°, est également amorphe.

L'éthylène-phénylhydrazine fournit avec le phénylsénévol, deux sulfosemicarbazides : l'*éthylène-triphénylsulfosemicarbazide* $C^2H^4<^{AzC^6H^5AzH.CS.AzHC^6H^5}_{AzC^6H^5AzH^2}$ et, avec un excès de sénévol, la *disulfosemicarbazide* $C^2H^4(AzC^6H^5.CS.AzHC^6H^5)^2$. La première

cristallise dans l'alcool en fines aiguilles, fusibles à **164°,5**; la seconde, moins soluble dans l'alcool, fond à 194°,5.

Ethylène-phénylhydrazide. — Avec l'aldéhyde, on obtient l'*éthylidène-éthylène-phénylhydrazide* $C^2H^4(AzC^6H^5.Az:CHCH^3)^2$, aiguilles soyeuses, fusibles à 83°. La *benzylidène-éthylène-phénylhydrazide* $C^2H^4(AzC^6H^5Az:CHC^6H^5)^2$, obtenue avec la benzaldéhyde, cristallise, dans l'acide acétique bouillant, en longues aiguilles qui fondent à 194,°5. Le composé dérivé de l'*acétone*, $C^2H^4<{}^{AzC^6H^5Az=C(CH^3)^2}_{AzC^6H^5AzH^2}$ cristallise dans l'alcool absolu en lamelles fusibles à 71-72°. Le dérivé fourni par l'*acétophénone* $C^2H^4.[AzC^6H^5.Az:C(CH^3)C^6H^5]^2$ cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune d'or et fond à 117-118°. Avec l'*éther acétylacétique*, on obtient un corps fusible à 54°, cristallisable dans la ligroïne. ED. W.

Action du trichlorure de phosphore sur l'acide salicylique et sur le phénol; R. ANSCHÜTZ et W. O. EMERY (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 105 à 121). — Les auteurs établissent d'abord l'identité du produit *o.*-$C^7H^4O^3PCl^3$ obtenu par l'action du chlore sur le produit $C^7H^4O^3PCl$ et par celle de PCl^5 sur l'acide salicylique (t. **49**, p. 789 et 790). — Point d'ébullition, 168° sous 11 millimètres de pression; densité = 1,55878 (et 1,55778). Ils assignent aux composés *o.*-$C^7H^4O^3PCl$ et *o.*-$C^7H^4O^3PCl^3$ les formules

$$C^6H^4<{}^{CO.O}_{O}>PCl \quad \text{et} \quad C^6H^4<{}^{COCl}_{O.POCl^2}.$$

Les auteurs préfèrent cette seconde formule à celle d'abord admise $C^6H^4<{}^{COO}_{O}>PCl^3$ en raison de la stabilité du composé qui distille sans altération, tandis que le corps $(C^6H^5O)^2PCl^3$ est très instable.

Produits de l'action de PCl^3 *sur le phénol.* — Ces produits signalés dans un premier mémoire (t. **46**, p. 790) fournissent par l'action du chlore ou de PCl^5 les produits d'addition :

Tétrachlorure phénylphosphorique...........	$C^6H^5O.PCl^4$
Trichlorure diphénylphosphorique...........	$(C^6H^5O)^2.PCl^3$
Dichlorure triphénylphosphorique...........	$(C^6H^5O)^3.PCl^2$

Ils donnent des composés correspondants d'addition avec le brome et avec le soufre.

Tétrachlorure phénylphosphorique. — Déjà mentionné, ce composé a été soumis à l'action de SO^2 gazeux qui le convertit en

oxychlorure de phosphénoxyle distillant à 121-122° (pression de 11 millimètres) et chlorure de thionyle :

$$C^6H^5OPCl^4 + SO^2 = C^6H^5O.POCl^2 + SOCl^2,$$

réaction semblable à celle qu'éprouve le tétrachlorure de phosphényle (Michaelis). L'eau décompose le tétrachlorure phénylphosphorique et parmi les produits formés se trouve le phosphate triphénylique $PO(C^6H^5O)^3$ fusible à 44-45° et distillant à 245° dans le vide.

Trichlorure diphénylphosphorique. — On traite le monochlorure en solution éthérée par le chlore à 0°. Le trichlorure est insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme. Il se décompose par une faible élévation de température. Les produits de l'action de l'eau sont les mêmes que dans le cas ci-dessus.

Dichlorure triphénylphosphorique. — C'est un produit oléagineux.

Le *chlorobromure phénylphosphorique* $C^6H^5O.PCl^2Br^2$ est un produit d'addition très instable, cristallisant difficilement. Le *dibromochlorure diphénylphosphorique* $(C^6H^5O)^2PClBr^2$ cristallise en petits cristaux orangés, peu solubles dans l'éther, solubles dans le chloroforme, se décomposant par la fusion.

Le soufre se combine au dichlorure phénylphosphorique, mais la combinaison n'est achevée qu'à 190°. Le *thiodichlorure phénylphosphorique* $C^6H^5O.PSCl^2$ produit, distille à 119-120° (pression de 11 millimètres). C'est un liquide incolore, très réfringent, de 1,4059 de densité.

Le *thiochlorure diphénylphosphorique* $(C^6H^5O)^2PSCl$ distille à 194° dans le vide et se concrète en une masse cristalline blanche fusible à 63-64°.

Thiophosphate triphénylique $(C^6H^5O)^3PS$. — Déjà obtenu par M. Schwarze en faisant agir $PSCl^3$ sur le phénol; il se forme aussi lorsqu'on chauffe à 190° le phosphite triphénylique avec de la fleur de soufre. Il distille à 245° sous la pression de 11 millimètres. Il est fusible à 49-50°; densité = 1,23411 à 20°. ED. W.

Action de PCl^5 sur la chloralide : Trichlorolactate de tétrachloréthylidène; R. ANSCHÜTZ et Ar. R. HASLAM (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 121 à 131 ; voir *Bull.* t. **49**, p. 700). — Le composé chloré $C^5HCl^7O^3$, signalé par les auteurs dans leur première note, est le *trichlorolactate de tétrachloréthylidène* $\begin{matrix} CCl^3.CHO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!>\! CCl.CCl^3$, la chloralide elle-même étant

l'éther trichloréthylidénique. La chloralide est dédoublée par l'alcool absolu en trichlorolactate d'éthyle et alcoolate de chloral. Le composé $C^5HCl^7O^3$ est dédoublé par les alcools primaires suivant l'équation

$$2C^5HCl^7O^3 + ROH = CCl^3.CHOH.CO^2R + CCl^3.CO^2R + HCl.$$

Ainsi, avec l'alcool méthylique, il fournit le *trichloracétate de méthyle*, distillant à 52-54° (pression de 11 millimètres) et le *trichlorolactate de méthyle* passant à 98-100° (12 millimètres). Avec l'alcool ordinaire on obtient de même les éthers trichloracétique (60-61°, sous 12 millimètres de pression) et trichlorolactique (110-113° sous 12 millimètres de pression).

Le *trichlorolactate propylique normal* $CCl^3.CHOH.CO^2C^3H^7$, obtenu de même, est un liquide épais distillant à 248-250° sous la pression ordinaire et à 115-117° sous 12 millimètres de pression; densité à 20° = 1,51628. Le *trichlorolactate isobutylique* distille à 236-238°; à 111-112° sous la pression de 12 millimètres; densité à 20° = 1,53216. Les éthers trichloracétiques correspondants n'ont pas été isolés à l'état de pureté.

L'eau agit comme les alcools, donnant les acides trichloracétique, trichlorolactique et chlorhydrique.

L'aniline réagit dans le même sens, quoique moins nettement, sur la solution éthérée du composé $C^5HCl^7O^3$ pour donner la *trichloracétanilide*, fusible à 94-95° et la *trichlorolactanilide* $CCl^3.CHOH.CO.AzHC^6H^5$ qui cristallise dans le chloroforme en prismes hexagonaux fondant à 164-165° en se décomposant.

Le composé $C^5HCl^7O^3$ a été traité par PCl^5 dans l'espoir d'arriver au dérivé perchloré, mais il y a décomposition de la molécule et formation de *chlorure de trichloracétyle*

$$\left.\begin{array}{l} CCl^3.CHO \\ | \\ COO \end{array}\right> CCl.CCl^3 + PCl^5 = 2CCl^3.COCl + CO^2 + HCl + PCl^3.$$

ED. W.

Action de PCl^5 **sur l'acide trichlorolactique; chlorure de propionyle tétrachloré; R. ANSCHÜTZ** et **Ar. R. HASLAM** (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **253**, p. 132-135). — La réaction commence à 70° et est terminée au bout de cinq à six heures. Après avoir porté la température à 120-130°, l'oxychlorure de phosphore fut chassé par la distillation et le produit restant fut distillé sous pression réduite (12 millimètres). On obtint ainsi à 140-142° un liquide incolore, peu mobile, doué d'une odeur piquante, de 1,563 de densité à 20° qui constitue le *chlorure de*

propionyle tétrachloré $CCl^3.CHCl.COCl$. Ce chlorure ne fournit pas l'acide tétrachloropropionique par l'action de l'eau, mais l'*acide trichlorolactique*, avec séparation d'acide chlorhydrique. C'est de même le *trichlorolactate diéthylique* qui prend naissance par l'action de l'alcool absolu, action qui est très énergique. Cet éther diéthylique $CCl^3.CH(OC^2H^5).CO^2C^2H^5$, qui n'a pas encore été décrit, est un liquide incolore, à odeur éthérée aromatique, de 1,34115 de densité à 20° et distillant à 128-130° sous 12 millimètres de pression. ED. W.

Sur les acides alcoyloxaliques, les éthers dichloroglycoliques, les chlorures alcoyloxaliques et les éthers oxaliques tétra-alcoylés; R. ANSCHÜTZ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **254**, p. 1 à 42). — Ces recherches ont été effectuées avec la collaboration de M. Schœnfeld et de M. Stursberg.

Éthers alcoyloxaliques. L'auteur a fait connaître il y a quelques années l'acide éthyloxalique, préparé à l'aide de l'alcool et de l'acide oxalique desséché (t. **42**, p. 467). Un peu plus tard, il a préparé de même les acides méthyloxalique, propyle- et isopropyloxalique (1).

Ces acides se décomposent peu à peu, en tubes scellés en oxalate neutre et acide oxalique. On obtient les sels potassiques de ces acides en les traitant, en solution dans un alcool, par l'acétate de potassium.

Éthers phénycloxamiques. L'étude de ces composés n'est que

(1) Le *Bulletin* n'ayant pas rendu compte de ce travail (*Berichte*, t. **17**, p. 1442) nous croyons utile d'en indiquer les points essentiels. L'*acide méthyloxalique* $\begin{array}{l}COOCH^3\\|\\COOH\end{array}$ est un corps solide fondant à la chaleur de la main et bouillant à 108-109° sous une pression de 12 millimètres. L'*acide n.-propyloxalique* distille à 118-119°; l'*acide isopropyloxalique* bout à 108-109° (12mm). Les acides isobutyle- et amyloxalique n'ayant pu être préparés par le même procédé, les auteurs ont cherché à les obtenir en préparant d'abord les chlorures de ces acides $ClCO-CO^2R'$ par l'action de PCl^5 sur les éthers neutres; mais dans cette réaction on obtient d'autres composés, les dichloroglycolates correspondants $Cl^2COH-COOR'$, composés distillant dans le vide à des températures voisines des éthers oxaliques correspondants et nécessitant par suite une rectification assez laborieuse. Le *dichloroglycolate diamylique* $\begin{array}{l}COOC^5H^{11}\\|\\CCl^2OC^5H^{11}\end{array}$ distille à 151-152° sous une pression de 13 millimètres (l'éther amyloxalique passe à 141°.) Le *dichloroglycolate dipropylique normal* distille à 111° et l'oxalate dipropylique à 97° (pression de 12mm). ED. W.

secondaire. On les a obtenus par l'action de l'aniline sur les éthers oxaliques neutres. L'*éther méthylique* $CH^3O.CO.COAzHC^6H^5$ cristallise dans l'alcool en tables jaunâtres; dans l'éther de pétrole en aiguilles incolores fusibles à 114°. L'*éther propylique normal* cristallise en faisceaux d'aiguilles qui fondent à 92°; l'*éther isopropylique* fond à 52° et se présente en aiguilles soyeuses. L'*éther isobutylique* est en lamelles fusibles à 85° et l'*éther amylique* en aiguilles feutrées, fusibles à 50°.

Éthers dichloroglycoliques. L'action de PCl^5 sur les éthers oxaliques ne fournit pas directement les chlorures ClCO.COOR, mais les éthers dichloroglycoliques, d'après l'équation :

$$\begin{matrix} COOR \\ | \\ COOR \end{matrix} + PCl^5 = POCl^3 + \begin{matrix} COOR \\ | \\ CCl^2OR \end{matrix}.$$

En effet, il n'y a pas séparation de chlorure alcoolique ou seulement lorsqu'on dépasse une certaine température.

Dichloroglycolate de méthyle $CH^3OCCl^2.COOCH^3$. — On chauffe à 130-135° un mélange équimoléculaire d'oxalate de méthyle et de PCl^5. C'est un liquide distillant à 179-181°, ou, sous une pression de 12 millimètres, à 72°. Densité = 1,35911 à 20°. L'*éther éthylique* $C^6H^{10}Cl^2O^3$ distille à 85° (pression de 10 millimètres); densité = 1,2315 à 20°.

L'*éther propylique normal* $C^8H^{14}Cl^2O^3$ distille à 107° (pression 10 millimètres); densité à 20° = 1,152255.

Le *dichloroglycolate diisobutylique* $C^{10}H^{18}Cl^2O^3$ passe à 128° (pression 14 millimètres); densité à 20° = 1,09482. Enfin, l'*éther diamylique* $C^{12}H^{22}Cl^2O^3$ distille à 157° (14 millimètres) sa densité à 20° est 1,0804.

Chlorures alcoyloxaliques. Ils se forment par la distillation sous la pression ordinaire, des éthers dichloroglycoliques correspondants; la stabilité de ceux-ci décroît avec la teneur en carbone. Le plus stable est le dichloroglycolate de méthyle : maintenu longtemps à 200-215°, il se dédouble en chlorure de méthyle et *chlorure méthyloxalique* $ClCO.CO^2CH^3$, liquide d'une odeur pénétrante, distillant à 118-120°, de 1,3316 de densité à 20°. Le *chlorure éthyloxalique* $ClCO.CO^2C^2H^5$, obtenu de même, bout à 135-136° sous la pression ordinaire; à 30° sous une pression de 10 millimètres; densité à 20° = 1,22234.

Le *chlorure propyloxalique normal* $ClCO.CO^2.CH^2CH^2CH^3$ se forme à 190° et distille à 153-154° ou à 50° sous 12 millimètres de pression; densité = 1,66965 à 20°. Le *chlorure isobutyloxalique* $C^6H^9ClO^3$ distille à 163-165° (à 52° sous 10 millimètres de pres-

sion) ; densité = 1,1153 à 20° ; le chlorure butylique formé en même temps est celui du triméthylcarbinol, au moins en grande partie. Le *chlorure amyloxalique* $C^7H^{11}ClO^3$ bout à 183-185 (à 68° dans le vide) ; D = 1,093115 à 20° ; le chlorure d'amyle produit en même temps est non le chlorure $(CH^3)^2CH.CH^2.CH^2Cl$ distillant à 101°, mais $(CH^3)^2CH\text{-}CHCl\text{-}CH^3$, car il passe entre 88 et 95°.

Éthers semi-ortho-oxaliques ou éthers tétralcoyloxaliques $R'OOC\text{-}C(OR')^3$. Ces combinaisons se produisent par l'action des alcoolates de sodium sur les éthers dichloroglycoliques.

Oxalate tétraméthylique $CH^3OCO.C(OCH^3)^3$. On laisse tomber goutte à goutte en refroidissant 39gr,8 d'éther méthyldichloroglycolique dans une solution de 10gr,6 de sodium dans 65 grammes d'alcool méthylique, avec addition de 50 grammes d'éther anhydre, puis on fractionne la solution filtrée. L'éther tétraméthylique passe à 76° sous 12 millimètres de pression. C'est un liquide incolore, de 1,13116 de densité à 20°.

L'*oxalate tétréthylique* $C^2O^5(C^2H^5)^4$ distille à 98° (12 millimètres) ; densité = 1,001955. L'*éther tétrapropylique normal*

$$C^2O^5(C^3H^7)^4,$$

passe à 129-130° dans le vide et bout sans décomposition à 256-257° sous la pression normale ; c'est un liquide d'une odeur agréable et de 0,9565 de densité. L'*éther tétra-isobutylique* distille à 146° dans le vide (10 millimètres) ; D = 0,92083. L'*éther tétramylique* passe à 190° sous 14 millimètres de pression ; D = 0,91405 à 20°.

Semi-orthoxalates mixtes. L'action de l'éthylate de sodium sur le dichloroglycolate de méthyle fournit l'*éther mixte*

$$CH^3O.CO.C(OC^2H^5)^2OCH^3,$$

distillant à 90-92° (13 millimètres de pression). Avec un excès d'éthylate de sodium, il y a, en outre, remplacement d'un groupe CH^3 par C^2H^5 et l'on obtient l'*éther triéthylméthylique*

$$C^2O^5(C^2H^5)^3CH^3,$$

distillant à 94,5-96°,5. D'autre part, l'action du méthylate de sodium sur le dichloroglycolate diéthylique fournit un liquide distillant dans le vide entre 79 et 88° et qui, d'après l'analyse, paraît être un mélange d'éther tétraméthylique et d'éther triméthyléthylique.

L'acide oxalique desséché transforme les éthers dichloroglycoliques en éthers oxaliques neutres :

$$\begin{array}{l}COOR\\|\\CCl^2(OR)\end{array} + \begin{array}{l}CO^2H\\|\\CO^2H\end{array} = \begin{array}{l}CO^2R\\|\\CO^2R\end{array} + CO^2 + CO + 2HCl.$$

Les mêmes éthers oxaliques se produisent par l'action de PCl^5 sur les éthers semi-orthoxaliques.

$$\begin{array}{l}C(OR)^3\\ |\\ COOR\end{array} + PCl^5 = \begin{array}{l}C^2OR\\ |\\ C^2OR\end{array} + POCl^3 + 2RCl.$$

ED. W.

Sur l'acide dibromosulfanilique et ses dérivés; O. HEINICHEN (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **252**, p. 267 à 288). — Au lieu de faire agir le brome libre sur l'acide sulfanilique, action qui donne toujours en même temps de la tribromaniline, l'auteur fait agir sur cet acide, dissous ou en suspension dans l'eau, le brome à l'état naissant: soit une solution d'hypobromite de sodium additionnée de HCl, soit le bromate de sodium avec addition de HBr. Le rendement en acide dibromé est, par ces procédés, de 90 à 95 0/0. — Pour éliminer le groupe sulfonique de l'acide sulfanilique, l'auteur chauffe celui-ci à 200° avec de l'acide sulfurique bouillant à 160° et en y faisant arriver de la vapeur surchauffée. Avec l'acide dibromosulfanilique, cette substitution de H à SO^3H s'effectue déjà ainsi à 100° et est très active à 160° (90 grammes SO^4H^2 + 26 grammes H^2O); en versant ensuite la solution dans l'eau, on précipite la *dibromaniline*. Ce dérivé est très soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine; l'eau le précipite en aiguilles de sa solution alcoolique; il fond à 83-84°, se sublime en amas dendritiques et distille à 262-264°. Il donne un chloroplatinate en lamelles d'un jaune d'or; son chlorhydrate est décomposé par l'eau. Cette dibromaniline est identique à celle décrite par M. Limpricht et a pour constitution $C^6H^3(AzH^2)_1Br^2_{2.6}$ en admettant que, dans l'acide sulfoné, le groupe SO^3H occupe la position 4 et qu'il n'y a pas de transposition moléculaire. Cette constitution de l'acide sulfoné est établie par ce fait qu'il fournit la tribromobenzine symétrique par remplacement de SO^3H par Br et par décomposition du dérivé diazoïque par l'alcool.

La constitution de la dibromaniline a encore été contrôlée par sa conversion en dibromophénol en passant par le dérivé diazoïque, dont le *sulfate* $C^6H^3Br^2.Az^2.SO^4H^2$ cristallise en aiguilles déliées blanches, insolubles dans l'alcool et plus stables que les composés de même ordre. Le dibromophénol résultant de sa décomposition par l'acide sulfurique est le phénol dibromé (2.6) fusible à 55°,5-56°,5.

L'acide chromique transforme la dibromaniline ou son dérivé sulfonique en *m.-dibromoquinone* $C^6H^2(O^2)_{1.4}Br^2_{2.6}$ qui cristallise dans l'alcool en lamelles irisées d'un jaune d'or, fusibles à 131°,

volatiles avec la vapeur d'eau et sublimables déjà vers 100°, mais non sans décomposition. Cette dibromoquinone ne se confond par ses propriétés avec aucune des trois connues et prévues par la théorie ; celle dont elle se rapproche le plus est celle décrite par MM. Levy et Schultz, qui fond à 122° (*Bull.*, t. **38**, p. 213).

ED. W.

Dérivés de l'aldéhyde p.-nitrocinnamique; ALF. EINHORN et CL. GEHRENBECK (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 348-373). — L'*aldoxime p.-nitrocinnamique* $AzO^2.C^6H^4.CH{=}CH{-}CH{=}AzOH$, produite par l'action de AzH^3O, cristallise de sa solution alcoolique en grands cristaux jaunes, fusibles à 178-179°. — L'*anilide* $C^9H^7(AzO^2){=}AzC^6H^5$, obtenue en chauffant l'aldéhyde avec de l'aniline et de l'alcool absolu, cristallise, par le refroidissement, en aiguilles jaunes qui fondent à 132-133°. — En traitant l'aldéhyde p.-nitrée par le brome, en solutions acétiques, on obtient, non un dibromure d'addition, mais le *dérivé α-bromé* $AzO^2.C^6H^4{-}CH{=}CBr.COH$ que l'eau précipite et qui cristallise ensuite dans l'éther acétique en aiguilles jaunâtres; c'est le produit, fusible à 136°, déjà décrit par MM. Zincke et de Hagen (*Bull.*, t. **45**, p. 201) qui l'envisageaient comme un dérivé β-bromé.

L'aldéhyde p.-nitrocinnamique, dissoute dans l'alcool, donne avec l'acétone deux produits de condensation ; l'un, qui se précipite par l'addition de soude, dérive de 2 molécules d'aldéhyde et de 1 molécule d'acétone avec élimination de H^2O; l'autre dérive d'une seule molécule d'aldéhyde.

La *p.-nitrophénylbutine-méthylacétone*

$$AzO^2C^6H^4.CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO.CH^3,$$

se dépose en flocons lorsqu'on verse la solution dans de l'eau acidulée par HCl; cristallisée dans l'alcool aqueux, elle se présente en petites aiguilles blanches, fusibles à 132°. Elle donne une *phénylhydrazone* en petits cristaux rouge-rubis, fusibles à 209-210°.

La *p.-dinitrodiphényldibutinecétone*

$$C^9H^7(AzO^2){=}CH{-}CO{=}CH{=}C^9H^7AzO^2,$$

a été purifiée par cristallisation dans l'anhydride acétique qui l'abandonne en aiguilles jaunes, fondant à 216-218°.

Le reste du mémoire a fait l'objet d'une note dont il a déjà été rendu compte (*Bull.*(3) t. **2**, p. 523). ED. W.

Action de l'aldéhyde o-nitrocinnamique sur l'acide malonique; ALF. EINHORN et **Cl. GEHRENBECK** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 374). — Lorsqu'on chauffe au bain-marie parties égales d'aldéhyde o.-nitrocinnamique, d'acide malonique et d'acide acétique cristallisable, on obtient des aiguilles jaunâtres, fusibles à 212-213°, d'*acide o.nitrophénylbutine-ω-dicarbonique* $C^{12}H^{9}O^{6}$ (voir *Bull.* (3), t. **2**, p. 523, pour le dérivé p.-nitré) dont les sels d'argent et de cuivre ont été analysés.

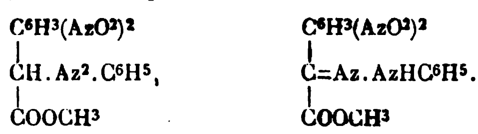
Si l'on chauffe 15 grammes d'aldéhyde avec 10 grammes d'acide malonique et de l'acide acétique à 120-125° pendant une demi-heure, on obtient, en outre, un acide soluble dans l'alcool froid, qui fond à 269°, et qui contient $H^{2}O$ en plus; c'est l'*acide o.-nitrophénylbutane-hydroxydicarbonique* $AzO^{2}.C^{6}H^{4}.CH{=}CH.CH(OH)CH(CO^{2}H)^{2}$; une ébullition prolongée le transforme dans le premier acide. ED. W.

Dérivés des acides phénylacétique et phénylglyoxylique; G. HAUSKNECHT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 324). — *Phénylacétamide diéthylée*, $C^{6}H^{5}.CH^{2}.CO.Az(C^{2}H^{5})^{2}$. — On prépare ce corps en traitant le chlorure phénylacétique par la diéthylamine, en solution éthérée très étendue. On obtient une huile épaisse, jaunâtre, qui bout à 295-297° (corr.), et qui se transforme, au bout de quatre à cinq semaines, en lamelles nacrées, fusibles à 86°. On n'arrive pas à opérer de substitution dans le groupe CH^{2} de ce corps; l'éthylate de sodium et le chlorure de benzyle ou le bromure d'isobutyle sont sans action.

Phénylacétamide diphénylée, $C^{6}H^{5}.CH^{2}.CO.Az(C^{6}H^{5})^{2}$. — On traite le chlorure phénylacétique par une solution éthérée de diphénylamine On sépare la couche éthérée qui surnage le chlorhydrate de diphénylamine, on chasse l'éther par distillation, on fait bouillir le résidu huileux avec de l'eau, et on l'épuise par l'éther. On obtient ainsi des aiguilles soyeuses, jaunâtres, fusibles à 72°.

Ce corps présente des propriétés analogues au précédent; cependant le cyanure de benzyle, en présence d'éthylate de sodium, agit sur lui, et le transforme en dérivé isonitrosé.

Action de corps diazoïques sur le dinitrophénylacétate de méthyle. — On sait, d'après les recherches de V. Meyer, que le dinitrophénylacétate de méthyle donne, avec le chlorhydrate de diazobenzine, un dérivé qui a l'une des deux formules suivantes :



L'auteur a préparé quelques homologues de ce corps qui présentent, comme lui, la propriété d'être insolubles dans les alcalis en solution aqueuse, mais de donner, avec la potasse alcoolique, un sel soluble bleu foncé.

On obtient avec le dinitrophénylacétate de méthyle et le chlorhydrate de diazotoluène, des aiguilles rougeâtres, fusibles à 168°, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles à chaud.

Le chlorhydrate de diazoxylène fournit des aiguilles rouges, soyeuses, fusibles à 159°.

Le dérivé correspondant de la naphtaline cristallise en groupes d'aiguilles prismatiques, fusibles à 94°. Avec l'acide azobenzinesulfonique, on obtient un corps dont le sel de sodium cristallise en lamelles jaune-citron, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

La constitution du dérivé du dinitrophénylacétate de méthyle est-elle celle d'un corps azoïque ou d'un corps hydrazoïque ? Dans la seconde hypothèse, on pouvait espérer obtenir le dérivé du dinitrophénylacétate de méthyle en faisant agir la phénylhydrazine sur l'acide dinitrophénylglyoxylique. La difficulté d'obtenir un corps nitré ayant les groupes AzO^2 dans les positions 1, 2, 4, a conduit l'auteur à essayer la réaction avec les acides mononitrés ; mais le chlorhydrate de diazobenzine est sans action sur les deux acides mononitrophénylacétiques. Il a donc fallu chercher dans une autre voie. On sait que Perkin, en faisant agir le chlorhydrate de diazobenzine sur le cyanure de p.-nitrobenzyle, a obtenu un corps présentant l'une des deux constitutions suivantes :

$$\begin{array}{ll} C^6H^4-CH-CAz \\ | \quad\quad | \\ AzO^2 \;\; Az^2-C^6H^5 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ll} C^6H^4-C-CAz \\ | \quad\quad \| \\ AzO^2 \;\; Az-AzH.C^6H^5 \end{array}.$$

L'action de la phénylhydrazine sur le cyanure de p.-nitrobenzoyle devait conduire à ce même composé, en établissant ainsi la nature hydrazoïque du corps en question. L'auteur a commencé par étudier les

Cyanures de nitrobenzyle. — Le cyanure d'o.-nitrobenzyle donne, avec la potasse alcoolique, une coloration violette intense, le cyanure de p.-nitrobenzyle une coloration rouge, comme l'a observé de Richter ; il a attribué cette coloration à la formation de sels.

L'auteur a préparé les sels d'argent des deux corps, précipités bruns, noirâtres, ainsi que les sels de plomb et de cuivre ; mais les analyses de ces corps n'ont pas donné de résultats précis, si ce n'est qu'un seul des atomes d'hydrogène du groupe méthylène

dans le cyanure de nitrobenzyle est remplacé par le métal. Le corps de Perkin doit donc être un corps azoïque mixte ou une hydrazone. L'auteur a essayé, sans y arriver, à obtenir synthétiquement ce corps par l'action de la phénylhydrazine sur le cyanure de p.-nitrobenzoyle.

Le cyanure de p.-nitrobenzoyle $C^6H^4<^{AzO^2}_{COCAz}$, fusible à 95°, obtenu par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure, chauffé pendant une demi-heure au bain-marie avec la phénylhydrazine, fournit des aiguilles jaunes, fusibles à 198°, solubles dans l'alcool chaud, que la potasse alcoolique colore en violet foncé, et qui répondent à la formule $C^6H^4<^{AzO^2}_{COAzH.AzHC^6H^5}$. Avec le chlorure de p.-nitrobenzoyle on obtient le même corps.

Le cyanure de benzoyle et le chlorure se combinent de même avec la phénylhydrazine, pour donner un corps fusible à 169°, $C^6H^5.CO.AzH.AzHC^6H^5$. A. FB.

Sur la tétrabromodinitrobenzine (Note préliminaire); **C. L. JAKSON** et **W.-D. BANCROFT** (*D. ch. G.*, t. 22, p. 603). — Les divers réactifs agissent moins facilement sur la tétrabromodinitrobenzine que sur la tribromodinitrobenzine, qui donne lieu elle-même à des réactions moins vives que la tribromotrinitrobenzine. Ainsi, le sodacétyl-acétate d'éthyle, qui donne à froid une combinaison rouge avec les deux dérivés tribromés, ne donne le corps correspondant, avec le dérivé tétrabromé, qu'après un contact prolongé, et en quantité beaucoup moindre. D'un autre côté, l'ammoniaque alcoolique et l'aniline, qui agissent à froid sur le dérivé trinitré, exigent le concours d'une température de 100° pour agir sur les deux dérivés dinitrés.

La soude alcoolique agit sur la tétrabromodinitrobenzine. Le sulfocyanate de potassium, en solution dans l'alcool éthylique, ne donne lieu, à l'ébullition, qu'à une réaction faible; mais si l'on emploie l'alcool amylique comme dissolvant, il se forme un produit rouge-brun foncé, absolument comme avec la tribromodinitrobenzine.

Les auteurs n'ont purifié et analysé que le produit de l'action de l'aniline, à la température de 100°. Il cristallise, dans un mélange d'alcool et de chloroforme, en prismes microscopiques rouges, fusibles à 175-176°, répondant à la formule $C^6Br(C^6H^5AzH)^3(AzO^2)^2$. On voit que trois atomes de brome seulement sont déplacés, très probablement ceux qui avoisinent les groupes AzO^2. A. FB.

Sur la tétramidobenzine symétrique; R. NIETZKI et E. MULLER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 440). — Les auteurs se sont proposé de préparer quelques dérivés de la tétramidobenzine obtenue par réduction de la dinitrométaphénylène-diamine (t. **48**, p. 145). Cette tétramidobenzine symétrique renferme deux groupes amidés qui sont, l'un par rapport à l'autre, dans la position ortho, et deux autres qui se trouvent dans la position para: elle doit donc présenter les propriétés des orthodiamines et des paradiamines. On pouvait s'attendre à obtenir, par l'action de l'anhydride acétique, une base identique avec la diéthényltétramidobenzine, obtenue antérieurement par réduction de la diacétyldinitrométaphénylène-diamine. Cette prévision ne s'est pas réalisée.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de tétramidobenzine par l'acétate de sodium sec et l'anhydride acétique, on obtient, en ajoutant de l'eau, un corps incolore, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'acide acétique chaud, qui cristallise en longues aiguilles fusibles à 285°. Sa composition répond à la formule $C^{14}H^{18}Az^4O^4$ d'une tétracétyltétramidobenzine; il ne présente pas de propriétés basiques. Mais quand on le saponifie par la potasse et qu'on dose l'acide acétique formé, en le déplaçant par distillation en présence d'acide phosphorique, on n'en trouve qu'une quantité correspondant à un dérivé triacétylé. Les auteurs admettent que dans la saponification par la potasse il y a formation partielle d'anhydride, ce qui ne permet pas de retrouver tout l'acide acétique; cette hypothèse semble confirmée par ce fait que la saponification, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, fournit de la tétramidobenzine.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de tétramidobenzine, en solution aqueuse concentrée, par de l'oxychlorure de carbone, on obtient un précipité gris floconneux, insoluble dans tous les dissolvants neutres, qui se dissout dans la potasse étendue, en donnant lieu à une coloration jaune-verdâtre, et est reprécipité par les acides. Ce corps répond à la formule $C^8H^6Az^4O^2$ d'une urée dont la constitution serait :

$$CO{<}^{AzH}_{AzH}{>}C^6H^2{<}^{AzH}_{AzH}{>}CO.$$

On obtient une sulfo-urée présentant la même constitution et des propriétés analogues en chauffant le chlorhydrate de tétramidobenzine avec du sulfure de carbone alcoolique et de l'acétate de sodium.

Quinoxalines et azines dérivées de la tétramidobenzine. — Si l'on ajoute une solution aqueuse de diacétyle au chlorhydrate de tétramidobenzine, en présence d'acétate de sodium, on obtient un

précipité épais formé d'aiguilles orangées. Si l'on chauffe au bain-marie, en ajoutant un excès de diacétyle, le précipité disparaît et est remplacé par une poudre dense, presque incolore. Le premier composé est formé par l'action d'une molécule de diacétyle, le second par l'action de deux molécules ; ils sont respectivement représentés par les deux formules de constitution suivantes :

Az / H^2Az / H^2Az / CCH³ / CCH³ / Az — Az / Az / CH^3C / CH^3C / CCH^3 / CCH^3 / Az / Az

Diméthyldiamidoquinoxaline. — Tétraméthyldiquinoxaline.

Diméthyldiamidoquinoxaline.—Ce corps, produit, comme il vient d'être dit, par l'action, à la température ordinaire, du diacétyle sur la tétramidobenzine, cristallise dans l'eau chaude en longues aiguilles orangées, très réfringentes, qui se transforment en une poudre rouge-brique lorsqu'on les sèche. Il n'a que des propriétés basiques très faibles. Il se sublime sans fondre et en se décomposant partiellement à 130-140° ; il retient, à 100°, 1 molécule d'eau qu'il ne peut perdre sans se décomposer.

Sa solution sulfurique est violette ; lorsqu'on l'étend, elle vire à l'orangé en passant par le rouge. Sa solution chlorhydrique est rouge.

Il cristallise dans l'alcool chaud en lamelles jaunes, qui retiennent 1 molécule d'alcool de cristallisation, qu'elles ne perdent pas à 100°.

L'anhydride acétique transforme cette quinoxaline en un *corps* qui cristallise dans l'alcool en aiguilles jaunâtres, répondant à la formule $C^{14}H^{16}Az^4O^2$. Il semble que ce corps soit une acétylanhydrobase de la constitution

$$C^2H^3 \langle {}^{Az(C^2H^3O)}_{Az} \rangle C^6H^2Az^2.C^4H^6 + H^2O,$$

et non le dérivé diacétylé simple $C^{10}H^{10}Az^4(C^2H^3O)^2$, car la saponification par la potasse ne fournit pas la quinoxaline primitive, mais un corps basique que les acides dissolvent avec une coloration rouge intense.

Tétraméthyldiquinoxaline. — Ce corps, formé à chaud par l'action d'un excès de diacétyle sur la tétramidobenzine, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, cristallise dans l'aniline chaude en lamelles étoilées rougeâtres, assez solubles dans l'acide acétique. Les acides minéraux colorent la solution en bleu, et au bout

de quelque temps il se dépose un sel très instable. Ce corps fond au-dessus de 300°; il est sublimable.

Diméthyldioxydiquinoxaline. — Ce corps se produit par la combinaison de 2 molécules d'acide pyruvique avec 1 molécule de tétramidobenzine. On chauffe la base, en présence d'acétate de sodium, avec un excès d'acide pyruvique. On sépare par filtration le précipité qui se forme au bout de quelque temps, et on le dissout dans la potasse étendue. La solution fluorescente jaune-verdâtre laisse déposer le sel de potassium sous la forme de lamelles jaunes; les acides en séparent la quinoxaline à l'état de précipité jaune volumineux. La constitution de cette quinoxaline est représentée par la formule :

```
              Az        Az
 CH³-C  /\  /\  /\  C-CH³
       ||  |  ||  |  ||
 OH-C  \/  \/  \/  C-OH
              Az        Az
```

Benzile et tétramidobenzine. — La tétramidobenzine se combine avec 1 ou 2 molécules de benzile pour donner deux quinoxalines ayant la même constitution que celles qui dérivent du diacétyle. Toutes deux se produisent lorsqu'on traite le chlorhydrate de tétramidobenzine, en présence d'acétate de sodium, par le benzile en solution alcoolique. On les sépare en chauffant le précipité formé avec de l'alcool à 50 0/0. La monoquinoxaline se dissout; la diquinoxaline est insoluble.

La *diamidodiphénylquinoxaline* a des propriétés basiques, qui permettent de la séparer de la solution alcoolique qui vient d'être obtenue; on ajoute de l'acide nitrique très étendu; le nitrate se dépose à l'état de lamelles rouge-brunâtre. La base qu'on en sépare cristallise dans l'alcool en lamelles jaunes, fusibles à 245°. L'anhydride acétique la transforme en un dérivé diacétylé cristallisé en lamelles jaunes.

La *tétraphényldiquinoxaline*, précipité jaune insoluble dans l'alcool, cristallise en aiguilles dans l'acide acétique, dans lequel elle est très peu soluble. Sa solution dans l'acide acétique est facilitée par la présence de l'acide chlorhydrique, qui donne à la liqueur une couleur vert intense. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en bleu; la solution devient orangée lorsqu'on l'étend. La tétraphényldiquinoxaline fond à 289°.

Produits d'oxydation de la tétramidobenzine. — On dissout 10 grammes de chlorhydrate de tétramidobenzine et 20 grammes d'acétate de sodium dans 200 centimètres cubes d'eau; on chauffe

à l'ébullition et on fait passer un courant d'air pendant deux à trois heures. Il se forme un précipité composé d'aiguilles vertes, acétate d'une nouvelle base, qu'on isole en traitant par la potasse la solution aqueuse rouge de ce sel. Il se forme un précipité rouge-jaunâtre, qui cristallise dans l'alcool ou dans l'eau chaude en longues aiguilles brunes. Par cristallisation dans l'aniline bouillante, on obtient des aiguilles jaunes qui contiennent de l'aniline, dont on les débarrasse par lavage à l'alcool; on élimine les dernières traces d'aniline en dissolvant le corps dans l'acide acétique et le précipitant par la potasse.

Cette base répond à la formule $C^{12}H^{12}Az^6$. Ses solutions dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'aniline, ont une fluorescence jaune-verdâtre. La solution acétique est d'un bleu violacé à froid, rouge à chaud ou lorsqu'elle est étendue d'eau; ce changement tient à la formation de divers acétates. La solution sulfurique présente des variations de teinte analogues. Chauffée à 130°, la base perd 1 molécule d'ammoniaque.

Le seul sel bien défini qui ait pu être obtenu est le nitrate *acide*. Ce sel, préparé en traitant par l'acide nitrique la solution de l'acétate en aiguilles vertes et séché à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique, contient $2H^2O$. Il cristallise en aiguilles vertes peu solubles. Le chlorhydrate cristallise en lamelles rouges. La solution étendue de la base teint la soie et la laine en rouge; les acides changent la coloration en violet, les alcalis en jaune.

La constitution de ce corps semble être celle d'une amido-azine ou eurhodine. Ce serait la *tétramidodiphénazine*

$$(AzH^2)^2C^6H^2\left\langle \begin{array}{c} Az \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle C^6H^2(AzH^2)^2.$$

Elle donne, avec l'anhydride acétique, un dérivé tétracétylé, poudre orangée, insoluble dans tous les dissolvants neutres.

Cette azine peut réagir sur des orthodicétones pour donner des azines plus compliquées. Les composés obtenus sont difficiles à purifier à cause de leur insolubilité dans tous les dissolvants. C'est ainsi que les auteurs ont obtenu deux nouvelles azines avec la phénanthrène-quinone et avec le benzile. La réaction se passe entre 2 molécules de la dicétone et 1 molécule de l'azine. Avec la phénanthrène-quinone on aurait un corps de la constitution :

$$C^{14}H^8\left\langle \begin{array}{c} Az \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle \bigcirc \left\langle \begin{array}{c} Az \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle \bigcirc \left\langle \begin{array}{c} Az \\ | \\ Az \end{array} \right\rangle C^{14}H^8$$

A. FR.

Sur un isomère du camphre O. WALLACH (*Lieb. Ann. Chem.*, t. **252**, p. 249 à 267). — Tandis que le rendement en nitrosyle-chlorure est environ de 80 0/0 pour le limonène, il n'est que de 20 à 30 0/0 pour le pinène, en partant de l'essence de térébenthine, d'après le procédé décrit (3), t. **1** p. 762. Ayant distillé avec la vapeur d'eau les produits huileux qui se forment en abondance dans cette préparation, puis, les ayant soumis à la rectification, l'auteur a obtenu un produit passant de 180 à 190°. Cette substance, exempte d'azote, donne avec le brome un produit d'addition cristallisable. Pour éviter la complication que peut entraîner l'emploi du nitrite d'amyle pouvant donner un dérivé du diamylène renfermant C^{10} comme ceux des terpènes, l'auteur l'a remplacé par le nitrite d'éthyle. On verse peu à peu 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique ordinaire dans un mélange de 50 grammes d'essence de térébenthine avec autant d'acide acétique cristallisable et de nitrite d'éthyle (1), entouré d'un mélange réfrigérant. Le nitrosochlorure de pinène se sépare bientôt en cristaux ; le liquide mère est alors traité par la vapeur d'eau après douze heures de repos au froid. L'huile ainsi obtenue distille entre 160 et 190° ; principalement entre 182 et 188°; cette portion est un mélange de cymène et d'un composé $C^{10}H^{16}O$, le *pinol*, qu'on isole aisément par son *dibromure* $C^{10}H^{16}OBr^2$ qu'on obtient par l'addition de brome à la solution acétique de ce mélange. Par l'évaporation, le mélange cristallise ; on le purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré. Il forme de beaux cristaux orthorhombiques ($a : b : c = 0,570 : 1 : 1,5553$) fusibles à 94° ; il distille sans décomposition à 143-144°, ainsi qu'avec la vapeur d'eau. Traité par la potasse alcoolique bouillante, il donne du pinol passant à 183-184° et un liquide distillant à 210°.

Le *pinol* $C^{10}H^{16}O$ possède l'odeur du cinéol ; c'est un liquide de 0,953 de densité à 20°. Indice de réfraction = 1,46949. Il est indifférent à l'égard de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et de H^2S. Oxydé par le permanganate ou par l'acide azotique, il donne CO^2, de l'acide azotique et un acide $C^7H^{10}O^4$ fusible à 175-176°, composition et point de fusion de l'*acide térébique*.

Ether pinolglycolique $C^{10}H^{16}O(OC^2H^5)^2$. — C'est la portion distillant à 210° ; il résulte de la substitution de $(OC^2H^5)^2$ à Br^2 et

(1) Pour préparer cet éther, l'auteur fait couler en filet mince un mélange de 200 grammes SO^4H^2, de 1,500 centimètres cubes d'eau et de 100 grammes d'alcool dans une dissolution de 250 grammes de nitrite de sodium dans 1 litre d'eau et 100 grammes d'alcool contenu dans un ballon relié à un bon réfrigérant. Rendement : 100 0/0 de l'alcool employé.

représente l'éther d'un glycol. Le produit brut, distillé dans le vide (14 millimètres), donne à 110-120° une portion cristallisant dans un mélange réfrigérant. Une fois isolés du liquide qui les imprègne et dans lequel ils sont très solubles, les cristaux de l'éther pinolglycolique fondent à 52-53°.

Le pinol donne facilement à basse température un *nitrosochlorure* $C^{10}H^{16}O.AzOCl$ dont les cristaux fondent à 103°.

Pinolnitrolamine $C^{10}H^{16}O.AzOAzH^2$. Elle se forme par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur le nitrosochlorure et distille à 129-130° dans le vide; elle n'a été obtenue qu'à l'état sirupeux. Son *chlorhydrate* $C^{10}H^{16}O.Az^2H^2O.HCl$, formé en même temps, cristallise dans l'eau et dans l'alcool faible.

La *pinol-nitrolpipéridine* $C^{10}H^{16}O.AzO.AzC^5H^{10}$, obtenue de même avec la pipéridine, et purification par cristallisation dans l'alcool, fond à 154°. Le chlorhydrate est une poudre blanche très soluble.

La *pinol-nitrolbenzylamine* $C^{10}H^{16}O.AzO.AzHC^7H^7$ fond à 135-136° et cristallise avec 1 molécule d'alcool. L'éther l'abandonne en prismes transparents et brillants. Son chlorhydrate, formé au sein de l'éther, est très soluble dans l'eau.

La *nitrolanilide* $C^{10}H^{16}O.AzO.AzC^6H^6$ est en lamelles fusibles à 174-175°. Son chlorhydrate cristallise de sa solution chlorhydrique et perd de l'acide par la dessiccation. Avec la *β-naphtylamine*, on obtient le produit $C^{10}H^{16}O.AzO.AzC^{10}H^8$, peu soluble dans l'alcool chaud, fusible à 194-195°. Cette dernière nitrolamine a la composition de la *quinine*. Ses solutions et celles de ses sels sont fluorescentes. ED. W.

Sur l'hydrastine (IV); **M. FREUND** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 456. — *Oxydation de l'hydrastinine par le permanganate de potassium en solution alcaline.* — L'auteur a montré antérieurement (t. **49**, p. 231) qu'un des corps qu'on obtient en traitant l'hydrastinine par la potasse est identique avec l'hydrohydrastinine, et que par oxydation ménagée on peut revenir à l'hydrastinine. Si cette dernière est une aldéhyde et l'hydrohydrastinine l'alcool correspondant, on doit pouvoir, en oxydant l'aldéhyde, obtenir le second produit de l'action de la potasse, l'oxyhydrastinine. C'est ce que l'expérience a vérifié.

On broie 1 gramme d'hydrastinine avec 100 centimètres cubes d'eau et une petite quantité de lessive de potasse, et on ajoute du ermanganate de potassium saturé jusqu'à ce que la décoloration

ne marche plus que très lentement. On filtre, on sèche la matière qui reste sur le filtre et on l'épuise à l'éther. On obtient ainsi un corps qui, après cristallisation dans l'éther de pétrole, présente toutes les propriétés de l'oxyhydrastinine. Le liquide filtré, neutralisé par l'acide sulfurique et concentré, en fournit une nouvelle quantité.

Action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'hydrastinine. — On fait bouillir pendant quelques minutes 1 gramme d'hydrastinine et 0gr,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine avec 20 centimètres cubes d'alcool absolu. Au bout de quelques instants, le chlorhydrate de l'oxime se dépose en belles lames cristallines répondant à la formule $C^{10}H^{12}AzO^2 - CH = Az - OH.HCl$. Ce chlorhydrate est très soluble dans l'eau; l'ammoniaque et le carbonate de sodium précipitent la base de la solution ; un alcali en excès la redissout. Cette base cristallise dans l'alcool en aiguilles fusibles à 145-146°; elle donne un chloroplatinate cristallisé.

Iodo-iodhydrate d'hydrastinine $C^{11}H^{11}AzO^2I^2.HI$. — Si l'on fait bouillir pendant quelques minutes l'hydrastinine avec de l'acide iodhydrique fumant, on observe la formation d'une huile noire, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline brune. Ce corps cristallise dans l'alcool étendu en belles aiguilles brunes, fusibles à 132-134°, peu solubles dans l'eau chaude. On obtient le même corps en faisant agir l'iode dissous dans l'iodure de potassium sur le chlorhydrate d'hydrastinine.

Dibromo-hydrastinine. — On dissout 5 grammes de bromhydrate d'hydrohydrastinine dans 70 à 80 centimètres cubes d'eau, et on place la solution dans un dessiccateur avec une capsule renfermant du brome. Au bout de vingt-quatre heures, on a une masse rouge, qu'on lave et qu'on sèche. On fait bouillir le résidu avec de l'alcool et on fait cristalliser ce qui reste dans le double ou le triple de son poids d'eau. On a ainsi de belles aiguilles fondant vers 280°. La soude, le carbonate de sodium, l'ammoniaque, produisent dans la solution de ce sel un précipité qui devient rapidement cristallin, et qui fond à 125°. Il répond à la formule $C^{11}H^9Br^2AzO^2$.

Produit neutre de l'hydrastis canadensis. — L'éther enlève à l'extrait de racine d'hydratis canadensis un produit neutre que l'auteur a déjà signalé antérieurement, et qui n'est autre que la méconine, $C^{10}H^{10}O^4$. Oxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline, il fournit de l'acide hémipinique fusible à 180°. Le produit de l'action de l'acide nitrique, qui fond à 158°, est la nitroméconine. A. FB.

Sur l'hydrastine (V); **M. FREUND** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1156). — *Action de l'anhydride acétique sur l'hydrastinin-oxime.* — L'anhydride acétique agit sur l'oxime de l'hydrastinine (*Voir le mémoire qui précède*) avec un dégagement de chaleur considérable. Il faut employer 10 grammes d'anhydride pour 2 grammes d'oxime. On additionne le produit de la réaction refroidi d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il se trouble. Au bout de peu de temps, on obtient une masse formée de lamelles cristallines qui, après cristallisation dans l'eau chaude additionnée de quelques gouttes d'alcool, fondent à 121-122°. Ce corps est légèrement jaune, très soluble dans l'acide chlorhydrique. La soude le précipite de sa solution chlorhydrique. C'est un dérivé diacétylé dont la constitution est exprimée par la formule suivante :

$$C^{11}H^{11}O^2 < \begin{matrix} Az(C^2H^3O) \\ CH{=}Az(OC^2H^3O). \end{matrix}$$

Action de la soude sur la diacétylhydrastininoxime.—La combinaison diacétylée se dissout à chaud dans la soude étendue. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution jusqu'à précipitation complète, on obtient un corps fusible à 90°, renfermant $2H^2O$ qu'il perd à 100°. Il fond alors à 139-140°; il répond à la formule $C^{11}H^{13}Az^2O^3(C^2H^3O)$, dont la constitution est

$$C^{11}H^{11}O^2 < \begin{matrix} Az(C^2H^3O) \\ CH{-}Az(OH) \end{matrix}.$$

Ce corps est soluble dans la potasse et dans l'acide chlorhydrique; l'ammoniaque le précipite de sa solution chlorhydrique.

Oxydation de l'hydrastinine par le permanganate de potassium en solution alcaline. — L'oxyhydrastinine, que l'auteur a indiquée, dans le travail précédent, comme étant le produit d'oxydation de l'hydrastinine, n'est qu'un produit intermédiaire, qui peut lui-même s'oxyder pour donner un nouvel acide. On met 10 grammes d'hydrastinine en suspension dans un demi-litre d'eau, on ajoute 20 centimètres cubes de potasse à 33 0/0 et 500 centimètres cubes de permanganate à 3 0/0. En concentrant la liqueur filtrée, on obtient des gouttes huileuses, qui se solidifient par le refroidissement et sont formées d'oxyhydrastinine (5 grammes). La liqueur filtrée, traitée à chaud par l'acide sulfurique étendu, fournit 3gr,5 du nouvel acide; les 5 grammes d'oxyhydrastinine non oxydée en fournissent à peu près autant dans une nouvelle opération, Cet acide est assez soluble dans l'eau chaude, et cristallise en belles aiguilles fusibles à 164°. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans le chloroforme. L'auteur propose de l'appeler acide *hydrasti-*

ninique, l'acide hydrastinique obtenu par l'action de l'acide azotique sur l'hydrastinine étant identique avec l'acide apophyllénique, ce qui évite toute confusion. Il répond à la formule $C^{11}H^{11}AzO^{5}$, l'hydrastinine ayant la formule $C^{11}H^{13}AzO^{3}$.

La solution aqueuse chaude de l'acide, saturée par le carbonate de baryum, filtrée et concentrée, se trouble quand on l'additionne d'alcool. On obtient par le refroidissement des groupes d'aiguilles étoilées, qu'on lave à l'alcool et à l'éther et qu'on sèche à l'air. Elles répondent à la formule $(C^{11}H^{10}AzO^{5})^{2}Ba + 5H^{2}O$. Elles perdent leur eau de cristallisation après quelques heures de chauffe à 130°.

L'acide hydrastininique perd de l'acide carbonique en fondant. Le résidu de la fusion abandonne à l'alcool une substance qui cristallise par refroidissement et fond à 215°; ce corps est soluble dans la soude; il est précipité de sa solution par l'acide chlorhydrique. La portion insoluble dans l'alcool fond à 260°.

En chauffant l'acide hydrastininique avec de l'acide azotique très étendu, on obtient un corps qui cristallise bien et fond à 230°.

A. FB.

CHIMIE ANALYTIQUE.

Sur la concentration des réactifs; R. BLOCHMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 31). — En général, les auteurs classiques ne fixent pas de concentration déterminée pour la plupart des réactifs usités en analyse qualitative. M. Blochmann propose d'adopter les règles suivantes.

On continuera de prendre pour certains usages à l'état concentré les acides chlorhydrique (solution saturée), azotique ($HAzO^{3} + 2H^{2}O$), sulfurique (à 66°). On emploiera de même à l'état de solution saturée les réactifs peu solubles dans l'eau, (chaux, sulfate de calcium, acide sulfhydrique). On emploiera à l'état de solution binormale (2 équivalents-grammes par litre) les acides, les alcalis et les réactifs généraux usuels. Beaucoup de réactifs particuliers s'emploient à l'état de solutions normales, et si les réactifs renferment des métaux lourds ou coûteux, à l'état de solutions semi-normales (1/2 équivalent-gramme par litre). Les réactifs oxydants ou réducteurs seront pris à l'état de solutions dont le pouvoir oxydant ou réducteur correspondra à 1 équivalent-gramme d'oxygène ou d'hydrogène par litre.

Bien entendu, ces titres ne seront qu'approximatifs. L'emploi de solutions ainsi préparées sera très profitable à l'enseignement de la chimie analytique. L. B.

Sur la séparation du zinc et du nickel; H. ALT et J. SCHULZE (*D. ch, G.*, t. **22**, p. 3259). — M. Beilstein a montré (*Ibid.*, t. **11**, p. 1716) qu'une solution de ces deux métaux étant additionnée d'un excès d'acide citrique, puis précipitée par l'acide sulfhydrique, fournit un dépôt de sulfure de zinc pur, tandis que le nickel reste dissous. Les auteurs ont remarqué que la séparation est encore plus parfaite et plus commode si l'on remplace l'acide citrique par l'acide succinique.

Lorsqu'une solution de zinc et de nickel est additionnée d'un excès d'acide succinique, puis traitée par l'acide sulfhydrique, tout le zinc se précipite à l'état de sulfure parfaitement blanc, tandis que la totalité du nickel reste en solution. La réaction a lieu soit à chaud, soit à froid, même en présence d'un excès d'acide sulfhydrique. La séparation est d'ailleurs parfaite, quelles que soient les proportions relatives des deux métaux. Voici une application de la méthode.

Analyse du maillechort. — On dissout l'alliage dans l'acide azotique, on évapore presque à sec, on reprend par l'eau, on filtre pour retenir l'acide métastannique; la liqueur filtrée est traitée par l'acide sulfhydrique afin de précipiter le cuivre. On filtre de nouveau, et la liqueur filtrée est fortement concentrée, de manière qu'elle ne renferme plus d'acide sulfhydrique, additionnée de potasse jusqu'à neutralisation presque complète, puis de 10 à 20 parties d'une solution à 10 0/0 d'acétate de sodium et enfin portée à l'ébullition. Le fer se précipite seul à l'état d'acétate ferrique basique; on filtre de nouveau, on fait bouillir la liqueur filtrée avec quelques gouttes d'un acide minéral, pour chasser l'acide acétique, et on précipite à chaud par le carbonate de sodium. On recueille sur un filtre et on lave les carbonates de zinc et de nickel, on les redissout dans l'acide succinique. Pour 1^{gr},5 à 2 grammes d'alliage, il est bon d'employer 5 grammes d'acide succinique, d'étendre la solution à 500 centimètres cubes, et de prendre 100 centimètres cubes de la liqueur ainsi préparée. On la porte à l'ébullition et on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, jusqu'à refus. Après vingt-quatre heures de repos, on recueille sur un filtre le sulfure de zinc, on le lave et on dose zinc par un des procédés connus. La liqueur filtrée est additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition;

lorsque tout l'acide sulfhydrique a disparu, on précipite par la potasse; tout l'hydrate de nickel se dépose à l'état de pureté, même en présence d'un excès de succinates alcalins. L. B.

Sur le dosage de l'acide sulfurique en présence du fer; G. LUNGE [*Journ. prakt. chem.* (2), t. **40**, p. 239]. — On peut effectuer le dosage du soufre dans les pyrites en opérant entièrement par voie humide. On attaque la pyrite par l'eau régale. On doit ensuite éliminer le fer avant de doser l'acide sulfurique. A cet effet, on précipite le métal par l'ammoniaque en léger excès ; on laisse reposer pendant dix minutes, puis on filtre, et on lave le précipité sur le filtre même à l'eau bouillante. Les eaux de lavage sont réunies aux eaux-mères du précipité, et dans le liquide ainsi obtenu on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum.

L'auteur s'est assuré que le précipité d'hydrate ferrique est entièrement exempt de soufre; par suite le dosage de l'acide sulfurique est lui-même exact. AD. F.

Dosage colorimétrique des nitrates dans l'eau potable; A. JOHNSON (*Chem. news*, t. **61**, p. 15). — L'auteur a apporté quelques modifications à la méthode de dosage colorimétrique par l'emploi de la solution de phénol sulfurique. Les liqueurs dont il se sert sont les suivantes : solution de nitrate de potasse pur renfermant $0^{gr},7215$ $KAzO^3$ par litre. Cette liqueur est amenée au dixième ($KAzO^3$ — 0,07215 par litre), et on a ainsi la solution qui sert de type. 10 centimètres cubes de celle-ci renferment 1 partie d'azote pour 100000. L'auteur ajoute de l'acide chlorhydrique à la liqueur phénolsulfurique, ce qui donne plus de sensibilité : 2 parties de phénol sont versées dans 5 parties d'acide sulfurique monohydraté. On fait digérer le mélange pendant huit heures au bain-marie (ce chauffage est, suivant l'auteur, indispensable pour obtenir une coloration jaune franc avec les nitrates), on laisse refroidir, puis on ajoute un volume et demi d'eau et un volume et demi d'acide chlorhydrique pour chaque volume du mélange précédent. On peut employer, par exemple, les proportions suivantes : phénol, 80 centimètres cubes; SO^4H^2, 200 centimètres cubes; eau, 420 centimètres cubes; HCl, 140 centimètres cubes. On obtient ainsi un liquide brun clair. L'essai se fait en prenant 10 centimètres cubes d'eau potable, comparativement avec 10 centimètres cubes de la solution de nitrate. Aux résidus de l'évaporation on ajoute 1 centimètre cube de solution

phénol-sulfurique, et on chauffe doucement pendant un quart d'heure. Avec une bonne eau potable, il ne doit pas se développer de coloration avant 10 minutes. Le titrage se fait de la manière ordinaire, après avoir rendu les liqueurs franchement ammoniacales.

X. R.

Sur l'attaque des sulfures tels que le bournonite, l'argyrhrose, etc., dans un courant d'air chargé de brome; P. JANNASCH (*Journ. f. prakt. Chem.*, t. **40**, p. 230). — L'auteur recommande d'opérer l'attaque des sulfures, non par un courant de chlore, qu'il est toujours difficile de régler convenablement, mais par un courant d'air sec ayant au préalable barboté dans un flacon contenant du brome : on doit, pendant cette opération, chauffer le sulfure sans qu'il entre en fusion. Les résultats obtenus par cette méthode sont aussi satisfaisants que ceux que fournit l'attaque par le chlore. AD. F.

Sur l'attaque de la pyrite dans un courant d'oxygène; P. JANNASCH [*Journ. f. prakt. Chem.*, t. **40**, p. 237]. — Cette méthode consiste à griller la pyrite dans un courant d'oxygène, en recueillant les produits volatils dans de l'eau de brome. Tout le soufre passe pendant le grillage à l'état d'anhydrides sulfureux et sulfurique et d'acide sulfurique; en évaporant l'eau de brome, on n'a donc plus que de l'acide sulfurique.

Quant au fer, il reste en totalité dans la nacelle à l'état d'oxyde ferrique : il suffit pour le doser de reprendre le contenu de la nacelle par l'acide chlorhydrique.

On doit, pour effectuer le grillage, chauffer d'abord doucement pour éviter les projections, et terminer en donnant un coup de feu pour être sûr que la décomposition soit complète. AD. F.

Sur une nouvelle méthode d'analyse des pyrites; P. JANNASCH [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 233]. — La pyrite est finement pulvérisée, placée dans une nacelle de porcelaine, et introduite dans un tube de Bohême : on chauffe le tube au rouge vif en y faisant passer un courant d'air chargé de vapeurs nitreuses par barbotage dans de l'acide nitrique concentré. Les produits volatils sont recueillis dans de l'eau de brome : en évaporant ensuite ce réactif au bain-marie, on a tout le soufre à l'état d'acide sulfurique, qu'on peut précipiter à l'état de sulfate de baryum. Le fer reste en totalité dans la nacelle à l'état d'oxyde ferrique : on reprend le contenu de la nacelle par l'acide chlorhy-

drique à la température du bain-marie : le produit ainsi obtenu sert à doser par les procédés habituels la silice et le fer.

AD. F.

Recherche de traces d'impuretés dans le mercure; G. GORE (*Chem. News;* t. **61**, p. 40). — Plusieurs auteurs ont étudié l'action des liquides acides et salins sur divers alliages, et les forces électromotrices obtenues dans ce cas. Hockin et Taylor ont montré que une partie en poids de zinc dans 23,6 millions de parties de mercure forme, dans une solution aqueuse de sulfate de zinc, un alliage électropositif par rapport au mercure pur. L'auteur, dans le présent travail, a cherché à utiliser ces différences d'énergie électrique pour rechercher de petites quantités d'impuretés dans le mercure. Il a fait d'abord les observations suivantes :

Deux portions de mercure très pur placées dans deux vases sont reliées aux deux bornes d'un galvanomètre de 100 ohms de résistance. On ajoute une solution saline ou acide étendue, puis on cherche quelle est la quantité d'un amalgame très étendu qu'il faut ajouter dans l'une des deux portions pour que le galvanomètre soit influencé. Voici avec quelles proportions de différents métaux on a obtenu ce résultat :

	Action de	
	0gr,0648 d'HCl ou de SO^4H^2 dans 120cc d'eau.	0gr,648 de KCl dans 120cc d'eau.
Une partie de:	Parties de mercure.	
Mg	110274000000	13430858806
Zn	104950000000	18034482758
Cd	184828432	10404225
Sn	38900000	8831632
Cu	15484375	1640160
Bi	9762300	1621000
Pb	5651149	1050341
Ag	905	79

Le minimum de force électromotrice nécessaire pour amener le déplacement du galvanomètre employé a été, par expérience, trouvé égal à 0,00013258 volts. Cette quantité présente donc la différence de force électromotrice produite dans l'action d'une solution acide diluée sur le mercure pur, d'une part; d'un amalgame renfermant 1/110000000000 de magnésium ou 1/105000000000 de zinc, d'autre part.

C'est en utilisant cette propriété que l'auteur a pu déceler dans du mercure des traces d'impuretés métalliques. X. R.

Présence du vanadium dans la potasse caustique; E. SMITH (*Chem. News*, t. **61**, p. 20). — La présence du vanadium a déjà été signalée dans la soude du commerce, et l'auteur en a également rencontré dans la potasse caustique. En faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution de potasse, celle-ci devient jaune, puis rouge foncé. On précipite le sulfure de vanadium ainsi formé par l'acide chlorhydrique, on le purifie par lavages au sulfure de carbone, dissolution dans le sulfhydrate d'ammoniaque, reprécipitation, etc., et finalement on caractérise le vanadium par la couleur de sa perle au sel de phosphore, par la formation du vanadate d'ammoniaque cristallisé et par l'action du ferrocyanure. L'auteur a extrait environ 0,03 0/0 de sulfure de vanadium de la potasse caustique du commerce.

X. R.

Sur l'analyse des substances organiques renfermant du cuivre; J. WALKER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3246). — L'analyse de certaines combinaisons organiques renfermant du cuivre, par exemple des β-diacétonates cuivriques, offre souvent d'assez grandes difficultés, lorsqu'il s'agit d'y doser le cuivre. L'auteur arrive à d'excellents résultats en faisant passer sur la substance pesée un courant de gaz acide sulfhydrique; on laisse d'abord la réaction se faire à froid pendant quinze à vingt minutes, puis on chauffe doucement, la substance faisant fonction d'acide distille alors inaltérée. Il s'est fait en même temps du sulfure cuivrique; on termine l'opération en calcinant pendant une demi-heure dans un courant d'hydrogène, laissant refroidir dans ce gaz et pesant le résidu de cuivre pur. Il est commode d'opérer dans un creuset de H. Rose.

L. B.

Sur le dosage des sulfocyanates; H. ALT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3258). — On dissout dans l'eau le sulfocyanate à analyser, on y ajoute un excès de chlorure de baryum et on acidule fortement par l'acide azotique. Bientôt il se dépose du sulfate de baryum; on chauffe alors doucement pour commencer, le dépôt augmente; enfin on porte à l'ébullition sous une hotte afin de chasser tout l'acide cyanhydrique. Il est bon de couvrir le vase avec un grand verre de montre renversé pour empêcher les pertes par projection. On étend d'eau la liqueur, on recueille sur un filtre et on pèse le sulfate de baryum formé; chaque molécule de soufre correspond à une molécule d'acide sulfocyanique.

L. B.

Sur l'analyse de l'air atmosphérique (note préliminaire); O. PETTERSSON et A. HÖGLAND (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3324). — Les auteurs ont trouvé qu'on arrive à doser très aisément l'oxygène contenu dans l'air en se servant comme réactif de l'hydrosulfite de sodium et employant un appareil semblable à celui qu'ont décrit MM. O. Pettersson et A. Palmqvist (*Ibid.*, t. **20**, p. 2129; *Bull.*, 2ᵉ s. t. **49**, p. 408) pour le dosage de l'acide carbonique atmosphérique. Les détails de l'appareil seront décrits ultérieurement. Chaque opération dure de dix minutes à quelques heures. On peut aussi avec le même appareil doser l'anhydride carbonique. Les auteurs ont ainsi trouvé que l'air de Stockholm renferme, en moyenne, pour les trois derniers mois de l'année, 20,94 0/0 d'oxygène. L. B.

Sur la quantité d'acide azotique contenue dans l'eau de pluie tombée à Rothamsted, avec des remarques sur l'analyse des eaux de pluie; R. WARINGTON (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 537). — Nous croyons seulement devoir renvoyer au mémoire original, lequel renferme plusieurs tableaux donnant pour chaque mois (septembre 1886-avril 1889), dans l'eau de pluie tombée à Rothamsted, l'azote nitrique et nitreux, ainsi que l'azote total.

Nous nous bornerons à résumer quelques indications sur la méthode d'analyse suivie par l'auteur. L'ammoniaque est dosée colorimétriquement dans l'eau de pluie, après distillation, au moyen du réactif de Nessler.

L'acide azotique est dosé à l'état d'ammoniaque, après avoir été réduit par un couple zinc-cuivre. Le chlore se dose, après concentration de l'eau de pluie, par l'azotate d'argent et le bichromate de potassium. Pour la détermination de l'acide sulfurique, l'auteur recommande d'éviter le contact de l'eau avec toute pièce en caoutchouc vulcanisé, et aussi de concentrer celle-ci dans une cornue, plutôt que dans un vase ouvert, à cause des traces d'acide sulfureux contenu dans les gaz du foyer qui sert à concentrer l'eau. L. B.

Observations sur les points de fusion des quelques composés salicyliques et anisiques; W. H. PERKIN (*Chem. soc.*, t. **55**, p. 549). — L'auteur, ayant eu l'occasion de préparer à l'état de pureté de l'*aldéhyde méthylsalicylique*, a trouvé pour le point de fusion de celle-ci 2°,7 à 3°,tandis que M. Voswinckel (*D. ch. G.*, t. **15**, p. 2024) avait donné le

chiffre bien plus élevé 35° ; il pensait alors que ce savant avait écrit par erreur 35° au lieu de 3°,5. Il redistilla l'aldéhyde dans un courant de vapeur d'eau, la reprit par l'éther, agita avec de la potasse, puis sécha la solution éthérée au moyen du carbonate de potassium. Par évaporation, il recueillit des cristaux fusibles vers 35° ; de plus, une parcelle de ceux-ci, introduite dans l'aldéhyde congelable à 3°, en détermina la solidification immédiate, et le produit ne fondait plus qu'à 35°. Mais ce dernier, après fusion complète, ne se congelait qu'à 3°, à moins d'introduction d'un cristal fusible à 35°. Il y a donc deux états dimorphes de l'aldéhyde méthylsalicylique, caractérisés par des points de fusion assez différents ; l'auteur cite les autres exemples déjà connus de faits analogues.

L'auteur a déterminé les points de fusion de quelques composés analogues : l'*aldéhyde éthylsalicylique* fond et se congèle à 6-7°, sans montrer de variété dimorphe. L'*aldéhyde anisique* se congèle à zéro, un peu au-dessous de la variété instable de son isomère ortho dont on vient de parler. L'*anisate d'éthyle* se solidifie à 7°, tandis que son isomère ortho est incongelable. L. B.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 26.5.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 8 MAI 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

M. le Président donne lecture d'une délibération du conseil de la Société relative au prix Nicolas Leblanc.

« M. le Président donne lecture d'une lettre du trésorier de la « statue Nicolas Leblanc, offrant à la Société une somme d'en- « viron 7,000 francs, à charge de fonder un prix portant le nom de « Nicolas Leblanc. Le conseil accepte cette offre, et décide que cette « somme sera placée de la même manière que les autres fonds de « la Société ; il décide en outre que les intérêts de cette somme « seront employés à un prix bisannuel de 500 francs, auquel sera « jointe une médaille à l'effigie de Nicolas Leblanc. Le conseil « remet à une autre séance de décider s'il sera fondé un deuxième « prix ou mention honorable qui ne recevrait que la médaille « seule.

« Le projet de règlement suivant est ensuite adopté.

« Le prix sera décerné pour un mémoire de chimie pure ou « appliquée qui aura dû être présenté à la Société, sans que « les auteurs aient besoin de déclarer qu'ils sont candidats à « ce prix.

« Il pourra être décerné à un Français ou à un étranger, à un « membre de la Société ou à une personne qui n'en ferait pas « partie. Seuls, les membres du conseil de la Société et de la « commission, qui auront à décerner le prix, seront exclus de ce « concours.

« Une commission composée de neuf membres, à savoir : le « président, les quatre vice-présidents, le secrétaire général et « trois membres nommés spécialement par le conseil, proposera

« au conseil un candidat. Le prix sera attribué après un vote du « conseil et décerné en séance publique.

« Il sera donné pour la première fois à la fin de l'année 1890. »

M. Béchamp communique à la Société une note sur la fermentation de l'acide mucique comparée à celle du sucre de lait dans les mêmes conditions.

Ont été mis en expérience : acide mucique, 120 grammes ; craie de Sens, 150 grammes ; syntonine fraiche, 30 grammes ; eau, 1,000 centimètres cubes. L'opération a duré neuf mois. Pendant tout ce temps, il ne s'est dégagé que de l'acide carbonique sans hydrogène. Des produits de la fermentation il a été retiré assez d'alcool pour le caractériser par l'inflammation, de l'acide acétique ayant produit 56 grammes d'acétate de soude cristallisé et à peine 2 à 3 grammes d'acide butyrique.

Or, dans les mêmes conditions, le sucre de lait a dégagé pendant trois mois de l'acide carbonique et de l'hydrogène, déterminés à des époques différentes, dans les rapports suivants :

CO^2	65	69	67	64
H	35	31	33	36

Les produits de la réaction ont été :

Alcool	$2^{cc},5$
Acide butyrique	22^{gr}
Acide acétique	20,5

(Un peu d'acide lactique.)

Or, l'acide mucique $C^{12}H^{10}O^{16}$ a été obtenu du sucre de lait $C^{12}H^{12}O^{12}$ par oxydation. Ne pourrait-on pas dire que l'oxygène de la molécule de l'acide mucique a brûlé le carbone qui dans la molécule de lactose produit l'acide butyrique ? et en outre que l'eau n'intervient pas dans la réaction par son oxygène.

Les ferments n'ont été trouvés autres que les microzymas de la craie.

M. Hausser fait connaître l'action de l'acide o.-sulfoconjugué du p.-nitrotoluène et de l'acide m.-nitrobenzine sulfonique sur les sulfates ; les sulfates alcalins, les sulfates de cuivre et de zinc sur lesquels ont porté les essais ont été décomposés ; l'acide sulfurique a été mis en liberté, et le sel de l'acide sulfoconjugué a cristallisé en solution sulfurique.

MM. Friedel, A. Combes et Ch. Combes ont soumis l'acide tartrique à l'électrolyse. En précipitant la masse sirupeuse qu'ils

avaient obtenue par la phénylhydrazine, ils ont pu séparer deux ozazones : l'une, très soluble, fusible à 160°, est la glyoxalozazone; l'autre, moins soluble, fusible à 218°, est l'ozazone de l'acide glyoxalcarbonique. Ils ont pu reproduire cette dernière par synthèse dans l'action de la phénylhydrazine sur l'acide dibromopyruvique.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 58. — Action de l'eau oxygénée sur les composés oxygénés du manganèse; par M. A. GORGEU.

DEUXIÈME PARTIE. — *Action sur l'acide permanganique et les permanganates.*

Lorsqu'on verse, à la température ordinaire, une solution de permanganate de potasse ou d'acide permanganique dans l'eau oxygénée additionnée d'acide sulfurique, on sait que la décomposition de ces deux corps est simultanée et immédiate ; l'apparition d'une teinte rose persistante indique la fin de la réaction.

Dans cette double décomposition signalée par Brodie, le manganèse passe sans transition visible à l'état de sulfate manganeux et tout l'oxygène qui se trouvait combiné aux protoxydes d'hydrogène et de manganèse devient libre. L'équation suivante rend compte du résultat final :

$$Mn^2O^7 + 5HO^2 + 2SO^3 = 2SO^3MnO + 5HO + O^{10}.$$

M. Berthelot (1), en se fondant sur la nature des phénomènes qui accompagnent cette réaction singulière, soit à — 12°, soit à la température ordinaire, admet qu'avant cet état final et aux premiers moments de contact de l'eau oxygénée et de l'acide permanganique il se produit du trioxyde d'hydrogène suivant l'équation :

$$Mn^2O^7 + 5HO^2 + 2SO^3 = 2SO^3MnO + 5HO^3.$$

Ce trioxyde, stable à — 12°, est rapidement dédoublé en eau et en oxygène lorsqu'on opère à la température ordinaire.

Lorsque, au lieu de verser la solution permanganique dans l'eau oxygénée, on opère de la manière inverse, le résultat final est le

(1) *Ann. de chim. et de phys.*, 5° série, t. 21, p. 177.

même ; dans ce cas, la décoloration du mélange indique le terme de la réaction. Il faut seulement avoir soin d'opérer en présence d'une proportion d'acide sulfurique beaucoup plus forte, afin d'éviter que l'acide permanganique en excès, en présence d'une quantité toujours croissante de sulfate manganeux, ne produise une précipitation de suroxyde.

Dans les deux cas, que ce soit l'eau oxygénée que l'on verse dans l'acide permanganique, ou réciproquement, on admet que les quantités d'acide et d'eau oxygénée mutuellement détruites sont rigoureusement et constamment dans le rapport de 1 équivalent d'acide permanganique à 5 équivalents d'eau oxygénée. C'est même sur ce fait que repose le dosage de l'eau oxygénée au moyen d'une solution titrée de permanganate de potasse.

Je me permettrai de faire, à ce sujet, une réserve dictée par l'expérience : les titrages des eaux oxygénées par cette méthode ne m'ont paru constants qu'avec des eaux dont la richesse ne dépassait pas une certaine limite, 5 à 6 volumes d'oxygène ; au delà, les chiffres obtenus peuvent varier notablement : dans une eau oxygénée à 9 volumes, titrant en moyenne 1.33 centièmes en poids d'oxygène, on a trouvé des teneurs variant de 1,31 à 1,35.

Les suroxydes de manganèse soumis à l'action de l'eau oxygénée en présence de l'acide sulfurique sont, eux aussi, facilement dissous avec formation de sulfate manganeux et dégagement d'oxygène.

En étudiant de près ce qui se passe dans les réactions précédentes, en considérant surtout que l'acide sulfurique étendu est incapable de dissoudre à froid les suroxydes de manganèse, quelque pauvres qu'ils soient en acide manganeux, on est amené à conclure que l'eau oxygénée, au contact des suroxydes de manganèse, les ramène tous immédiatement, en présence d'un acide, à l'état de protoxyde.

La présence d'un acide libre n'est pas un agent nécessaire dans cette réduction extrême des suroxydes de manganèse ; l'acide peut être remplacé par tout corps inactif à l'égard de l'eau oxygénée, mais capable de dissoudre le protoxyde de manganèse.

Le chlorhydrate d'ammoniaque est dans ce cas. On observe, en effet, que la réaction de l'acide permanganique ou du permanganate de potasse sur l'eau oxygénée, préalablement mélangée avec une solution concentrée de sel ammoniac, passe par les mêmes phases et est aussi nette que dans les liqueurs acides.

Quand l'eau oxygénée est versée dans le mélange de perman-

ganate et de chlorhydrate d'ammoniaque, on constate d'abord la formation d'un suroxyde brun, qui reste en suspension jusqu'à ce que son eau-mère soit décolorée ; à partir de ce moment, les nouvelles additions d'eau oxygénée concentrant leur action réductrice sur le précipité, on voit celui-ci se dissoudre peu à peu et finalement disparaître en laissant après lui une solution à peu près incolore. A ce moment, si l'on a eu soin d'opérer avec des liqueurs titrées, on peut s'assurer que la proportion d'eau oxygénée employée est exactement la même que si l'on eut versé le permanganate dans le mélange d'eau oxygénée et de sel ammoniac.

Lorsqu'on opère ainsi au sein du chlorhydrate d'ammoniaque, il est une condition nécessaire pour obtenir la netteté et la constance des réactions, condition dictée par la solubilité très limitée de l'oxyde manganeux dans le dissolvant employé, il faut agir en présence d'un grand excès de sel ammoniac, et, au contraire, sur des quantités restreintes de permanganate ou d'eau oxygénée.

Cette série d'expériences concernant l'action de l'eau oxygénée sur les suroxydes et les acides du manganèse dans un milieu apte à former avec le protoxyde de ce métal des sels simples ou doubles me semble démontrer que si l'eau oxygénée seule ne peut abaisser le titre des suroxydes au-dessous de celui du manganite, $MnO^2 2MnO$, ainsi qu'il a été établi dans une précédente publication (1), son action, aidée par le dégagement de chaleur qui accompagne la combinaison de l'oxyde manganeux avec un acide ou un sel, devient capable d'amener jusqu'au protoxyde la réduction des suroxydes et acides du manganèse.

Action de l'eau oxygénée sur l'acide permanganique pur. — L'action réciproque de l'eau oxygénée et de l'acide permanganique s'exerce encore au sein de l'eau pure, mais elle ne conduit pas aux mêmes résultats que la réaction opérée en présence des acides ou du sel ammoniac. Dans ces nouvelles conditions, on observe à la température ordinaire que sous l'influence de l'eau oxygénée la solution rose se décolore de plus en plus, en même temps que se produit un dépôt de suroxyde et un dégagement d'oxygène et de chaleur.

La solution d'acide permanganique dont on a fait usage avait été préparée en mélangeant à équivalents égaux le permanganate d'argent et l'acide chlorhydrique très étendu.

Le suroxyde obtenu avec l'acide permanganique présente-t-il une composition bien définie ? Dans quelles proportions doivent être mélangées l'eau oxygénée et l'acide permanganique pour

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. **3**, p. 606.

obtenir la décoloration des liqueurs-mères? Existe-il enfin un rapport fixe entre l'oxygène perdu par l'eau oxygénée et celui qui a été enlevé à l'acide permanganique? Autant de questions à peine étudiées jusqu'à présent et sur lesquelles j'ai essayé de jeter quelque jour.

Les suroxydes qui prennent naissance lorsqu'on verse de l'eau oxygénée dans une solution d'acide permanganique jusqu'à décoloration de l'eau-mère ne présentent pas de composition fixe. Leur teneur en oxygène au delà du protoxyde peut descendre à 15,40 lorsqu'on verse assez rapidement l'eau oxygénée; elle devient plus élevée, mais sans jamais atteindre celle du bioxyde pur, lorsqu'on ajoute ce réactif goutte à goutte et en agitant constamment: on peut alors obtenir des suroxydes renfermant 17,10 à 17,90 centièmes d'oxygène, chiffres peu éloignés du nombre théorique 18,35. L'équation suivante :

$$Mn^2O^7 + 3HO^2 = \overbrace{3HO + O^6}^{3HO^3} + 2MnO^2,$$

peut donc être admise comme exposant la tendance de la réaction, tendance qui se trouve notablement modifiée par l'action réductrice de l'eau oxygénée sur le bioxyde, et cela, probablement, parce que le produit de cette réduction n'a pas le temps de reprendre à l'acide permanganique en excès la quantité d'oxygène qui lui a été enlevée par l'eau oxygénée.

La proportion de ce dernier réactif nécessaire à la décoloration de l'acide permanganique devrait, d'après l'équation précédente, ne pas dépasser trois équivalents; en tenant compte de l'effet réducteur produit sur le bioxyde, elle devrait être en réalité un peu supérieure. C'est ce que l'on observe en effet en faisant usage de liqueurs titrées très étendues, renfermant par exemple 0,30 0/0 d'acide permanganique et 0,20 d'eau oxygénée; avec de pareilles solutions, et en opérant très lentement, trois équivalents 16/100 d'eau oxygénée ont suffi et toute l'eau oxygénée est utilisée à réduire l'acide et le bioxyde. Mais avec des liqueurs six ou dix fois plus concentrées, une partie très notable, 10 à 20 centièmes, de l'eau oxygénée est décomposée en pure perte; il faut alors verser de 3,5 à 4 équivalents d'eau oxygénée pour décolorer la solution rose.

Dans aucune des expériences précédentes, où les quantités d'eau oxygénée employées avaient dépassé plus ou moins les 3 équivalents exigés par la théorie, on n'a pu constater, à la température ordinaire, la formation d'une combinaison de l'acide man-

ganeux ou des suroxydes de manganèse avec l'eau oxygénée.

Si l'on continue à ajouter l'eau oxygénée après la décoloration de l'acide permanganique, on retombe dans les expériences relatées dans la première partie de ce travail et faites avec l'acide manganeux [*Bull. soc. chem.* (3), t. 8, p. 606]. Les suroxydes obtenus sont trouvés d'autant plus pauvres en oxygène que l'on a versé un plus grand excès d'eau oxygénée, et leur appauvrissement devient de plus en plus difficile, à mesure qu'ils s'éloignent davantage du bioxyde. Ainsi, tandis qu'après l'addition très lente de 3 à 4 équivalents d'eau oxygénée on produit des suroxydes renfermant, anhydres, jusqu'à 17,9 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde, celui qui résulte de l'emploi de 9 à 12 équivalents d'eau oxygénée n'en contient plus que 13 centièmes.

Action de l'eau oxygénée sur les permanganates. — L'action que l'eau oxygénée exerce sur les permanganates varie avec la nature de la base contenue dans ces combinaisons; c'est du moins ce que j'ai observé avec les permanganates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et d'argent, les seuls que j'aie examinés.

Action de l'eau oxygénée sur les permanganates alcalins. — L'eau oxygénée, à 4 ou 5 volumes d'oxygène, au contact de solutions de permanganate de potasse, contenant 0,7 à 3,7 centièmes de ce sel, les décolore peu à peu avec précipitation d'un suroxyde retenant une forte proportion de potasse. Dans cette réaction, pour arriver à la décoloration de la liqueur neutre, il faut employer de 6 à 11 équivalents d'eau oxygénée, c'est-à-dire beaucoup plus que lorsqu'on opère avec l'acide permanganique.

Cette différence doit, je crois, être attribuée à la présence d'une combinaison quasi-soluble de potasse et de suroxyde manganique, très active à l'égard de l'eau oxygénée, combinaison qui apparaît dès le commencement de la réaction, sous la forme d'une solution brune, dont la teinte modifie peu à peu la couleur rose du mélange, apparaît seule ensuite et enfin disparaît au fur et à mesure que s'opère la précipitation du suroxyde.

Le précipité, obtenu après une addition d'eau oxygénée suffisante pour décolorer l'eau-mère, lavé à l'eau froide et desséché incomplètement à 100°, puis exposé à l'air, a donné à l'analyse les résultats suivants :

MnO............	53.61	MnO^2...........	81.7	$5(MnO^2)RO^{\frac{95}{100}}$
O	11.69	MnO............	2.0	
KO.............	12.70	KO..............	16.3	
HO (par diff.)....	22.00			
	100.00			

Ces nombres prouvent que le suroxyde combiné à la potasse est de l'acide manganeux à peu près pur.

L'examen de la liqueur brune obtenue avant toute précipitation montre que ce n'est pas une véritable dissolution ; elle résiste bien, il est vrai, pendant quelque temps, à l'action de la chaleur, mais une simple filtration suffit pour la détruire, ainsi que de faibles additions de potasse ou d'acide sulfurique.

Le dépôt formé par l'action de la potasse sur cette solution brune, desséché sommairement, a présenté la composition suivante :

MnO............	54.50	MnO^2...........	79.45	$4(MnO^2)RO$
O...............	11.66	MnO............	3.85	
KO.............	13.25	KO.............	16.70	
HO (par diff.) ...	20.59			
	100.00			

C'est donc sensiblement la même combinaison que celle dont le dépôt a été opéré de la solution brune par l'eau oxygénée.

D'après ces analyses, il semblerait que l'action de l'eau oxygénée sur le permanganate potassique dût être exprimée par l'équation :

$$Mn^2O^7KO + 3HO^2 = 2(MnO^2)(1 - x)KO + xKO + 3HO + O^6.$$

Mais lorsqu'on opère avec des liqueurs titrées d'eau oxygénée et de permanganate, on acquiert la preuve que, pour arriver à la décoloration de l'eau-mère, il faut une proportion d'eau oxygénée bien supérieure à 3 équivalents. Après avoir versé 7 équivalents d'eau oxygénée, la totalité du permanganate n'est pas encore décomposée ; on constate, en effet, que la solution brune, sans précipité, à laquelle on est arrivé, additionnée de potasse, dépose le manganite qui la colorait en brun, mais conserve, après cette précipitation, une coloration rose faible, mais franche. Ce fait prouve que le manganite, à l'état de quasi-solution, agit si rapidement sur l'eau oxygénée qu'il entrave son action décomposante sur le permanganate dissous. Il faut au moins 9, et quelquefois jusqu'à 11 équivalents d'eau oxygénée, pour que la totalité du permanganate soit atteinte et que la précipitation complète du manganite se produise.

Si l'on fait agir l'eau oxygénée sur le permanganate, préalablement additionné d'une forte proportion de potasse, la solution brune ne peut plus se produire, et la réaction par le fait se trouve impliflée. Le permanganate est d'abord transformé en manganate

vert sans précipitation aucune ; puis l'eau oxygénée agit sur ce dernier composé, décolore peu à peu sa solution, et finalement, après avoir versé lentement 3 1/6 équivalents de ce réactif sur 1 équivalent de permanganate, on arrive successivement aux résultats exprimés par les deux équations :

$$Mn^2O^7KO + KO + HO^2 = 2MnO^3KO + HO + O^2,$$
$$2MnO^3KO + 2HO^2 = 2(MnO^2)(2 - x)KO + xKO + 2HO + O^4.$$

Si la quantité de potasse ajoutée au permanganate est peu considérable, la réaction n'est plus aussi nette ; il se forme encore une certaine quantité de manganate, variable avec l'alcalinité du milieu, mais cette formation est accompagnée de dépôt de manganite, et la quantité d'eau oxygénée détruite, sans produire d'effet réducteur, est très notablement supérieure à celle que l'on observe au sein de liqueurs fortement alcalines.

La solution de permanganate de soude au centième, soumise à l'action de l'eau oxygénée, se comporte de la même manière que celle du permanganate potassique ; comme celle-ci, elle donne naissance à une quasi-solution brune et exige, pour sa décoloration, une proportion d'eau oxygénée bien supérieure à celle qu'exige la formation du manganite de soude.

Avec le permanganate d'ammoniaque à 2 centièmes, on ne voit apparaitre la solution brune que vers la fin de la réaction, et la proportion d'eau oxygénée détruite par 1 équivalent de sel varie de 5 à 6 équivalents, ainsi qu'il arrive avec le sel de soude.

Les manganites alcalins déposés dans ces réactions, au contact de l'eau oxygénée, la décomposent très rapidement. Après l'action de 4 équivalents de ce liquide sur le composé $5(MnO^2)KO$, on trouve l'état d'oxydation de ce manganite peu modifié, contrairement à ce qui arrive avec l'acide manganeux. La teneur en oxygène dans le suroxyde combiné à la potasse descend seulement de 17,66 à 16,90 centièmes.

Action de l'eau oxygénée sur le permanganate de baryte. — L'eau oxygénée réduit le permanganate barytique. Les produits de cette décomposition varient avec la nature du milieu au sein duquel on l'opère. On obtient un précipité jaune brun en versant lentement l'eau oxygénée dans la solution neutre du permanganate et un dépôt bleu foncé, lorsque celle-ci a été préalablement additionnée de 2 à 4 équivalents de baryte en solution aqueuse. Dans les deux cas, on arrive à la décoloration de l'eau-mère après une addition suffisante d'eau oxygénée et sans passer par les solutions brunes observées avec les permanganates alcalins neutres. Toute la baryte

du permanganate se retrouve dans les composés insolubles formés. Ces deux espèces de dépôt une fois produits sont capables de décomposer encore de fortes proportions d'eau oxygénée, ainsi qu'il sera dit plus loin.

En opérant avec des liqueurs titrées, on pouvait aisément comparer entre elles, dans chaque expérience, la quantité d'oxygène fournie par l'eau oxygénée à celle que renfermait le permanganate employé. Il a été facile également, dans les essais poussés jusqu'à la décoloration de l'eau-mère, d'étendre cette comparaison à la proportion d'oxygène restée dans le précipité. Celui-ci renfermant tout le manganèse et toute la baryte du sel pris pour point de départ, il suffisait, pour compléter le dosage de ses éléments, de déterminer la proportion d'oxygène en sus du protoxyde qu'il contenait.

Cette détermination a pu être faite très rapidement. Une fois la réaction achevée, on versait le précipité, encore au sein de son eau-mère portée à 100°, dans un mélange aqueux et chaud renfermant un poids connu d'acide oxalique pur et une quantité d'acide phosphorique sirupeux assez grande pour que la totalité des liqueurs renfermât 50 centièmes de cet acide. Après avoir chauffé au bain-marie jusqu'à ce que liqueur et précipité fussent décolorés, on évaluait, à l'aide d'une solution titrée de permanganate alcalin, la quantité d'acide oxalique restée intacte; un simple calcul permettait ensuite de savoir à quel état d'oxydation se trouvait le manganèse dans les précipités obtenus.

L'insolubilité du sulfate barytique dans l'acide sulfurique s'opposait à l'emploi de ce dernier acide pour opérer ces dosages d'oxygène.

Dans ces conditions, on a constaté qu'au sein d'un grand excès d'eau de baryte, le dépôt bleu avait bien la composition du manganate de baryte, et que, pour 1 équivalent de permanganate, 1 à 1,12 équivalent d'eau oxygénée suffisaient pour arriver à la décoloration. Il y avait donc peu d'eau oxygénée détruite, sans effet réducteur, et la réaction paraissait bien répondre à l'équation

$$Mn^2O^7BaO + BaO + HO^2 = 2MnO^3BaO + HO + O^2.$$

Le dépôt bleu obtenu jouissait d'ailleurs de toutes les propriétés attribuées au manganate barytique.

En présence du permanganate seul, la quantité d'eau oxygénée détruite en pure perte a été plus forte; pour obtenir la décoloration de 1 équivalent de ce sel, 3,5 à 5 équivalents d'eau oxygénée ont été nécessaires. Quant au précipité formé ainsi dans une eau-mère

incapable de favoriser la formation d'un manganate, on l'a trouvé composé de manganite à peu près pur ou mélangé d'une proportion notable de manganate.

Le manganate et le manganite de baryte obtenus précédemment décomposent rapidement l'eau oxygénée et éprouvent eux-mêmes une réduction de la part de ce réactif; mais tandis que l'action de l'eau oxygénée sur le manganate est assez énergique pour lui enlever, à peu de chose près, 1 équivalent d'oxygène, elle abaisse seulement de 1/2 à 1 centième la proportion d'oxygène dans le suroxyde du manganite. Tels sont, du moins, les résultats auxquels on est arrivé en faisant agir sur chacun de ces corps la proportion d'eau oxygénée capable de ramener le manganèse dans l'un et l'autre à l'état de protoxyde.

Action de l'eau oxygénée sur le permanganate d'argent. — L'eau oxygénée, versée dans la solution aqueuse du permanganate d'argent, n'y produit pas toujours de précipitation immédiate, mais un mélange transparent par réfraction et opalescent par réflexion; un dépôt brun apparaît ensuite et augmente jusqu'à la décoloration de l'eau-mère. Dans une expérience où l'on a versé très lentement l'eau oxygénée jusqu'à ce que l'eau-mère ne conservât plus qu'une faible teinte rose, le précipité séché à l'air seul a présenté la composition suivante :

MnO	32.58	18.40 0/0 MnO^2 pur.
O	7.37	
AgO	53.20	
HO (par diff.)	6.85	
	100.00	

Ces nombres sont bien voisins des chiffres exigés par la formule $2(MnO^2)AgO1,5HO$: MnO^2, 40,2; AgO, 53,6; HO, 6,20.

La quantité d'eau oxygénée employée pour décolorer 1 équivalent de permanganate d'argent dissous a été de 3,1 équivalents, nombre bien approché du chiffre 3 exigé par l'équation

$$Mn^2O^7AgO + 3HO^2 = 2(MnO^2)AgO + 3HO + O^6.$$

Ce manganite d'argent est capable de décomposer encore rapidement l'eau oxygénée; dans ce cas, sa couleur passe du brun au noir, et l'analyse du résidu de la réaction prouve que le manganite a éprouvé une réduction d'autant plus forte que l'excès d'eau oxygénée employée a été plus considérable.

Après avoir fait agir 2 et 4 équivalents d'eau oxygénée sur le composé $2(MnO^2)AgO$, on n'a pas constaté la production d'argent

libre, et la proportion d'oxygène contenue dans le suroxyde de manganèse, au lieu d'être de 18,4, comme dans l'acide manganeux, a été trouvée égale à 12,3 centièmes après l'action de $2HO^2$, et à 8,06 après celle de $4HO^2$.

Dans les manganites d'argent précédents, en opérant le dosage de l'oxygène par le procédé Hempel, dans un courant d'acide carbonique pur, on s'est assuré qu'il ne s'y trouvait pas d'oxygène sous une forme qui fût sans action oxydante sur l'acide oxalique, ainsi qu'il arrive dans le résidu de la décomposition spontanée du permanganate d'argent [*Bull. Soc. chim.* (3), t. **1**, p. 466].

Dans toutes celles des expériences précédentes où l'on a agi dans des milieux neutres, on n'a signalé que les phénomènes qui se produisent lorsqu'on verse l'eau oxygénée dans les solutions de l'acide permanganique et des permanganates ; ceux que l'on observe en opérant d'une manière inverse diffèrent notablement des précédents ; mais comme ils ne présentent qu'un caractère véritablement intéressant et général, on n'a cru devoir les signaler qu'à la fin de ce travail, pour éviter les longueurs et les redites.

Tandis que les quantités d'eau oxygénée détruites par 1 équivalent d'acide permanganique pur ou combiné peuvent varier de 3 à 11 équivalents lorsqu'on verse l'eau dans les solutions colorées, on peut dire qu'elles deviennent illimitées lorsqu'on opère d'une manière inverse.

Il suffit de suivre attentivement ce qui se passe pour le comprendre et d'opérer avec des liqueurs titrées pour s'en assurer.

Les premières additions des solutions permanganiques sont décolorées sans donner naissance à aucun précipité; c'est la phase de saturation de l'acide libre contenu dans l'eau oxygénée. Une fois cette saturation effectuée, la décoloration des liqueurs roses ajoutées à nouveau est accompagnée d'une précipitation de suroxyde ou de manganite, suivant que l'on opère avec l'acide permanganique ou l'un de ses sels ; on voit alors apparaître un vif dégagement d'oxygène ; c'est la période de décomposition de l'eau oxygénée sous l'influence très active des précipités, période dont on peut faire varier plus ou moins la durée en espaçant à volonté les additions de solutions colorées. Il vient ensuite un moment où toute l'eau oxygénée est détruite ; mais comme alors elle a exercé son maximum d'action réductrice sur les précipités eux-mêmes, ce sont eux qui, à partir de ce moment, décolorent les nouvelles additions de liqueurs permanganiques ; arrive enfin l'instant où, toute action décomposante cessant, la liqueur-mère reste colorée.

En employant un quart d'heure à faire les réactions précédentes

avec les solutions de l'acide permanganique et de ses sels de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et d'argent, on a déjà pu détruire de 150 à 300 équivalents d'eau oxygénée par équivalent d'acide permanganique libre ou combiné employé. Il ne paraît donc pas exagéré de considérer comme illimitée l'action que peuvent exercer sur l'eau oxygénée les précipités résultant de l'action de ce liquide sur l'acide permanganique et ses combinaisons salines.

N° 59. — Action de l'eau oxygénée sur le protoxyde de manganèse hydraté; par M. A. GORGEU.

M. Carnot, dans une publication antérieure (*Bull. Soc., Chim.* (3), t. **1**, p. 279), annonçait qu'en versant de l'ammoniaque en excès dans un mélange de sel manganeux et d'eau oxygénée on obtenait un suroxyde d'une composition fixe répondant à la formule $5(MnO^2)MnO$. Cet oxyde contenait donc 15,8 centièmes d'oxygène en sus du protoxyde.

De mon côté [*Bull.* (3), t. **3**, p. 401], après avoir suivi les indications contenues dans la note de M. Carnot et en opérant en liqueurs concentrées ou très étendues, en présence de 1 éq. 1/3 à 2 1/3 d'eau oxygénée, j'obtenais des suroxydes qui ne renfermaient que 10,8 à 11,3 0/0 d'oxygène.

M. Carnot, après avoir refait de nouvelles expériences, annonça à la séance du 25 avril 1890 que ses derniers résultats confirmaient ceux qu'il avait obtenus précédemment.

En présence de cette affirmation, je dus faire de nouveaux essais; cette fois la composition des suroxydes se trouva plus éloignée encore du manganite $5(MnO^2)MnO$.

Une pareille divergence devait tenir à ce que nous opérions, M. Carnot et moi, dans des conditions différentes. Je me propose aujourd'hui de préciser celles dans lesquelles je me suis placé.

Dans toutes mes expériences, j'ai opéré de manière à recueillir de 1 gramme et demi à 3 grammes de suroxyde séché à l'air. Le mode d'analyse auquel j'ai eu recours était susceptible d'une grande exactitude. Le manganèse a été dosé à l'état de $MnO^{4/3}$ à la suite d'une simple calcination, parce que les suroxydes ne renfermaient pas d'oxyde étranger; la détermination de l'oxygène a été faite par le procédé Hempel ; enfin l'eau dégagée au rouge dans un courant d'air sec a été recueillie dans deux tubes à ponce sulfurique. Par ce procédé, tous les éléments de la substance étant pesés, il était facile de voir s'il en restait un qui fût passé inaperçu ou qui eût été mal déterminé.

Les trois expériences A, B, C ont été faites avec une solution de chlorure de manganèse renfermant 8 grammes de protoxydo de manganèse par litre et la cinquième (E) avec une solution trois fois plus faible. Les liqueurs de A, B, C avaient été additionnées de 1 éq. 2/3 d'eau oxygénée et précipitées ensuite à froid par 1 éq. 1/2 d'ammoniaque étendue; dans la préparation du suroxyde E, on avait opéré en présence de 1/2 éq. seulement d'eau oxygénée, et effectué la précipitation à l'aide de 7 éq. d'ammoniaque concentrée.

La solution de A n'a pas été chauffée et le précipité a été séché à l'air; celles de B, C, E ont été portées à 100°, et les deux dernières bouillies pendant dix minutes avec un grand excès d'ammoniaque.

E a été séché comme A, à l'air seul; B et C ont été soumis pendant plusieurs heures à une température de 100°, puis exposés vingt-quatre heures à l'air; il eût été préférable de les sécher comme les deux autres, afin de leur éviter l'oxydation sensible, 0,2 à 0,3 centièmes, que le suroxyde hydraté, MnO^2MnO, éprouve après quelques heures de dessiccation à 100°.

Enfin, comme il ne restait pas assez de chacun des oxydes A, B, C pour effectuer séparément le dosage de l'eau, on a réuni leurs restes en un seul échantillon (D), et refait une nouvelle analyse du mélange, afin d'y déterminer l'eau directement et s'assurer ainsi de l'exactitude du dosage de l'oxygène.

Voici le tableau des résultats obtenus :

	A.	B.	C.	D.	E.
MnO..........	76.40	78.50	78.50	78.00	79 »
O............	8.80	9.30	9.30	9.20	8.70
HO (par diff.)..	14.80	12.20	12.20	12.25 (dosée)	12 » (dosée)
Perte.........	»	»	»	0.55	0.30
	100 »	100 »	100 »	100 »	100 »
O dans oxydes anhy.	10.34	10.60	10.57	10.54	9.92

Dans toutes ces expériences, on a constaté que l'eau oxygénée avait été complètement détruite, à froid, aussitôt après l'addition de l'ammoniaque.

On le voit donc, dans les conditions où j'ai opéré, conditions très variées et bien déterminées, c'est toujours à un composé voisin du sesquioxyde, à 10,10 centièmes d'oxygène, que conduit l'action de l'eau oxygénée sur le protoxyde de manganèse hydraté.

N° 60. — Sur les chlorures du sélénium ;
par M. W. RAMSAY, F. R. S.

Le 14 février, j'ai envoyé une note que la Société chimique de Paris m'a fait l'honneur de publier, et dans laquelle j'ai fait remarquer que les résultats que M. Chabrié a obtenus avec les chlorures de sélénium ne s'accordent pas avec les miens (*Journ. Chem. Soc.*, 1884, p. 62). M. Chabrié a répliqué en réaffirmant l'exactitude de ses données. Je me suis donc mis à répéter une de mes expériences, avec l'intention d'essayer si les propriétés de la combinaison Se^2Cl^2 sont celles que M. Chabrié a publiées. Les expériences ont été exécutées par M. C.-F. Baker, à qui je désire exprimer mes remerciements.

Nous avons pris 5 grammes de sélénium pur, et nous l'avons converti en tétrachlorure, par un courant de chlore sec ; la poudre que nous avons obtenue était blanche. Ayant ajouté 15 grammes de sélénium en poudre, nous remarquons que le mélange se refroidissait ; il y avait absorption de chaleur. Le mélange se liquéfiait après peu de temps et constituait un liquide brun foncé. C'était apparamment le sous-chlorure.

Nous avons soumis ce sous-chlorure à la distillation. Il commença à bouillir vers 130°, en donnant un distillat d'une couleur un peu moins foncée. La température s'élevait jusqu'à 170°, et une masse épaisse restait dans le ballon. Le distillat déposait bientôt des cristaux incolores sur les parois du flacon, qui étaient évidemment le tétrachlorure de sélénium. Le liquide qui avait distillé fut analysé et donna les résultats suivants :

Se 0/0	59.0
Cl 0/0	39.48

C'était, sans doute, du sous-chlorure dans lequel le tétrachlorure se trouvait dissous, car celui-là ne contient que 31.0 0/0 de chlore.

Le résidu de l'appareil fut aussi soumis à l'analyse. Il contenait 85.0 0/0 de sélénium, tandis que le sous-chlorure n'en contenait que 69.0 0/0.

C'était donc du sélénium, mélangé avec un en de sous-chlorure, qui était resté dans le ballon.

Il me paraît donc qu'un corps qui, même en présence d'un excès de sélénium, distille entre 130 et 170° avec dissociation ne peut pas bouillir sans décomposition « vers 300° », et je trouve difficile d'accorder ces observations avec celles de M. Chabrie. Ce sont des

expériences que tout le monde peut répéter, et, je n'en doute pas, avec les mêmes résultats que je viens d'indiquer.

N° 61. — Sur la dissociation du chlorure de sélénium; par M. W. RAMSAY.

Je trouve dans le dernier numéro du *Bulletin* une note de M. Chabrié à laquelle je m'empresse de répondre, car je crois que l'on peut tirer une toute autre conclusion de ses expériences.

Lorsque l'on chauffe une cornue contenant de l'eau dans un bain d'huile à 350°, la température de l'eau ne s'élève pas à 350°, mais seulement à une température moindre, en relation avec la pression; sous la pression normale de l'atmostphère, elle ne dépassera pas 100°. De même, il me paraît bien possible que l'on puisse sublimer le tétrachlorure de sélénium dans un tube chauffé à 350° sans que la température du chlorure dépasse celle de son point de volatilisation sous la pression normale. C'est tout autre chose lorsque l'on détermine la densité de vapeur; car, là, on le soumet à l'état de vapeur à une température élevée et la dissociation en résulte.

Il me paraît que M. Chabrié a commis une erreur semblable lorsqu'il a soumis le sous-chlorure à la distillation. Le point d'ébullition ne dépasse pas 190°, même lorsque la température du bain d'huile est 300°. Les conditions sont bien différentes lorsque l'on soumet sa vapeur à une température de 300°. Je crois qu'il est encore complètement dissocié.

C'est au moins singulier que, selon M. Chabrié, le tétrachlorure se dissocierait en sous-chlorure et chlore à la température de 300°, que le sous-chlorure aussi, comme il l'a trouvé, pourrait se dissocier en sélénium et chlore, et que l'on trouve néanmoins du sélénium dans un tube où on a fait sublimer le tétrachlorure; il ne reste qu'une conclusion, c'est que le tétrachlorure n'a pas été chauffé à 300°, mais seulement à son point de volatilisation sous la pression normale.

N° 62. — Fabrication des tannins décolorés; par M. A. VILLON.

Voici le procédé que j'emploie pour obtenir des tannins décolorés au moyen des matières tannantes telles que : bois de châtaignier, quebracho, sumac, valonées, dividivi, bois de chêne, etc.

Il comprend trois opérations principales :

1° Lessivage des matières tannantes;

2° Précipitation du tannin à l'état de tannate insoluble;

3° Isolement du tannin.

Le lessivage des matières tannantes ne présente rien de particulier; c'est le système méthodique à six cuves fonctionnant dans un courant d'acide carbonique à la température de 80-90°.

On obtient de cette façon des jus titrant de 4 à 8 degrés Baumé, suivant la nature de la matière tannante employée. On les envoie dans des cuves de repos où ils se refroidissent. Arrivés à la température ordinaire, on les transvase au moyen d'une trompe dans un appareil de réfrigération analogue à ceux employés dans les brasseries, c'est-à-dire dans une cuve munie d'un serpentin dans lequel circule le liquide incongelable d'une machine frigorifique. On abaisse ainsi leur température à +2 degrés que l'on maintient pendant une demi-heure. Les substances extractives et le tannin insolubles à froid se précipitent, on les sépare en envoyant les jus au filtre-presse.

Pour rendre cette clarification plus complète, on ajoute 0,5 0/0 de sulfate de zinc.

On titre le tannin contenu dans les jus et on en calcule le poids dans la masse soumise à une opération.

Par kilogramme de tannin trouvé, on ajoute à la liqueur tannique 2,5 kilogrammes de sulfate de zinc cristallisé et pur dissous préalablement dans 5 fois son poids d'eau chaude. Le liquide est transvasé dans une cuve à agitateur, dans laquelle on envoie un courant de gaz ammoniac, provenant de la décomposition de 2^{kg},5 de sulfate d'ammoniaque, au moyen de la chaux, par kilogramme de tannin trouvé. La cuve est entièrement fermée et le gaz ammoniac en excès qui s'en dégage se dirige dans une autre cuve.

L'ammoniaque déplaçant l'oxyde de zinc, celui-ci se combine au tannin pour former un tannate insoluble en liqueur neutre ou ammoniacale. Pendant le passage du gaz ammoniac, un serpentin porte le liquide à l'ébullition. De la sorte, il ne se précipite que du tannate de zinc.

On envoie le liquide au filtre-presse pour recueillir le tannate de zinc, qu'on lave à l'eau ammoniacale chaude, puis froide, et enfin à l'eau froide.

Au sortir du filtre-presse, le liquide clair est dirigé dans des chaudières en fonte, on le sature par un lait de chaux et on dégage l'ammoniaque qui servira dans une opération suivante.

Le tannate de zinc est délayé dans cinq fois son volume d'eau et décomposé par l'acide sulfurique dilué; il se forme du sulfate de zinc et le tannin devient libre.

Pour séparer le sulfate de zinc de la liqueur, on verse peu à

peu du sulfure de baryum en dissolution jusqu'à cessation de précipité. Il se produit une double décomposition entre les deux sels avec formation de sulfure de zinc et de sulfate de baryte insoluble. On filtre pour séparer le précipité et la liqueur tannante est prête pour l'emploi.

Le précipité est traité par l'acide sulfurique dilué, le sulfure de zinc se décompose et donne du sulfate de zinc qui sert pour une autre opération, de l'hydrogène sulfuré qui se dégage et que l'on utilise; enfin, il reste du sulfate de baryte que l'on sépare de la liqueur de sulfate de zinc par filtration. Le sulfate de baryte, calciné avec du charbon, redonne du sulfure de baryum.

A la place du sulfate de baryum on peut employer le sulfure de calcium.

A la place du sulfate de zinc on pourra employer le sulfate de cuivre, mais alors, s'il y a des pertes dans le traitement, le procédé devient plus coûteux.

De cette façon, on obtient directement des *extraits de tannins* à 10 ou 15° B., renfermant de 20 à 30 0/0 de tannin exempt de matières extractives et peu coloré.

Le procédé est aussi économique que le procédé actuel de fabrication des extraits.

N° 62. — Sur les propriétés oxydantes et décolorantes des noirs;
par M. P. CAZENEUVE.

On attribue les propriétés décolorantes des noirs : noir animal, noir de résine, charbon de bois, etc., à la fixation des principes colorants dans les pores de la matière carbonée, suivant un mode dont la teinture de la soie ou de la laine nous donne une idée analogue, sinon complètement similaire.

Cette interprétation de nature mécanique paraît exacte, sauf qu'on néglige l'intervention d'un facteur important, qui joue un rôle appréciable dans le phénomène de la décoloration et qu'on paraît avoir laissé dans l'ombre jusqu'à ce jour. Nous voulons parler du rôle de l'oxygène.

Un premier point que nous venons d'établir par tout un ensemble d'expériences est que les noirs, et en particulier le noir animal, ont des propriétés oxydantes assez énergiques. M. Hofmann a entrevu le fait en 1874, et signalé une solution alcoolique incolore de leucaniline bouillie avec du noir animal qui donne assez rapidement de la rosaniline rouge (1).

(1) A. W. Hofmann, *Deutsche chemische Gesellschaft*, 1874, p. 530.

On peut vérifier cette action oxydante à l'aide des expériences suivantes : du noir animal parfaitement calciné et lavé à l'acide chlorhydrique, mis en contact avec une solution aqueuse de naphtylamine α ou de paraphénylènediamine, colore la première en rose violacé et la seconde en brun. Il faut douze heures de contact, à froid, de 20 grammes de noir avec 200 centimètres cubes d'une solution à 10 0/0. Le noir, il est vrai, retient ces couleurs, mais les abandonne à l'alcool bouillant.

On peut encore faire l'expérience de la façon suivante : on fait bouillir pendant quinze minutes une solution de 1 0/0 de naphtylamine α avec 5 grammes de noir au sein de l'alcool à 93°. La solution filtrée est quinze fois plus colorée qu'une solution alcoolique laissée à l'air ou bouillie à l'air. Avec la paraphénylène-diamine, on obtient une teinture brun intense dix fois plus forte que la solution simplement bouillie ou laissée à l'air.

Cette action oxydante peut encore être prouvée de la façon suivante : 100 centimètres cubes de vin, d'intensité colorante moyenne, sont additionnés de 2 grammes de noir animal lavé. On fait passer un courant d'air pendant douze heures pour faciliter le contact du noir avec la matière colorante. La quantité de noir étant insuffisante pour le décolorer, le vin filtré a pris une teinte pelure d'ognon, comme au contact de l'acide azotique ou de l'eau oxygénée. Un vin type aéré dans les mêmes conditions n'a pas changé de nuance.

Nous citerons encore une expérience très concluante : en faisant bouillir le corps A sulfophénolique dérivé du camphre, que nous avons signalé dernièrement (1), avec la paranitrosodiméthylaniline, au sein de l'alcool méthylique en grand excès, pendant quarante-huit heures (réaction de Horace Kœchlin), puis distillant et reprenant par l'eau, on obtient un leucodérivé, que les oxydants, eau oxygénée, perchlorure de fer, ferricyanure de potassium, etc., colorent en rouge groseille. Le noir animal donne aussitôt à froid la même coloration, qu'il est impossible d'obtenir au contact de l'air seul.

D'après toutes les expériences comparatives que nous avons faites, le noir animal se comporte comme un agent d'oxydation comparable à l'eau oxygénée.

Cette action oxydante explique encore un phénomène constaté par tous les chimistes : c'est que le noir animal colore certaines solutions, au lieu de les décolorer. Les solutions renfermant des

(1) *Comptes rendus*, séance du 31 mars 1890.

matières tannantes ou phénoliques sont dans ce cas. Le noir ne retient pas les matières colorantes brunes formées.

Cette propriété oxydante joue-t-elle un rôle dans le phénomène de décoloration? Les faits semblent le prouver. Du noir chauffé et refroidi dans un courant d'azote pur, pour le dépouiller de l'air qu'il contient, a des propriétés décolorantes moindres. Le phénomène peut être apprécié avec du vin qu'on additionne d'une quantité de noir insuffisante pour le décolorer à froid complètement (5 grammes environ pour 100 centimètres cubes).

On compare à poids égal l'action des deux noirs, l'un laissé à l'air, l'autre chauffé dans l'azote. Du charbon de bois éteint dans l'acide carbonique a des propriétés décolorantes moins accentuées que le charbon de bois chargé d'air. On fait l'expérience avec 5 grammes de ces charbons, ajoutés à 10 centimètres cubes de vin moyennement coloré.

L'action de l'oxygène dans la décoloration produite par les noirs est de détruire la couleur en la brûlant. Le noir devient apte à absorber une nouvelle quantité de matière colorante. L'oxygène du noir détruit les couleurs en les brûlant, comme le fait l'eau oxygénée, qui est elle-même un décolorant. Au bout de peu de temps, la matière colorante du vin, retenue par le noir animal, ne peut plus être enlevée par l'alcool bouillant. Elle est détruite, tout comme par le bicxyde de plomb ou le bioxyde de manganèse en présence des acides.

En résumé, il ressort de nos études que, si les propriétés décolorantes des noirs sont dues surtout à une fixation mécanique des couleurs sur la matière carbonée, on ne doit pas négliger le rôle de l'oxygène condensé dans les pores sous un état comparable à l'ozone, qui jouit d'une action destructive évidente vis-à-vis de certaines couleurs, et, au contraire, détermine l'apparition de quelques-unes dans certains cas, lorsque ces dernières sont précisément des produits d'oxydation.

N° 64. — Sur les conditions d'équilibre des composés saturés du carbone; par J.-A. LE BEL.

Lorque j'ai publié dans ce recueil, en 1874, mon mémoire sur « les relations entre le pouvoir rotatoire et les formules atomiques », j'ai mis le plus grand soin, dans toutes mes démonstrations, à éviter de m'appuyer sur l'hypothèse préalable que les composés du carbone de la formule CR^4 ont la forme d'un tétraèdre régulier. J'ai établi : 1° que le carbone uni à quatre radicaux différents (carbone asymétrique) donne lieu au pouvoir rotatoire

pourvu que les quatre radicaux aient des positions fixes et non situées dans un plan ; 2° que la condition nécessaire et suffisante pour que le pouvoir rotatoire disparaisse, lorsque deux de ces radicaux deviennent égaux, est que la molécule possède à ce moment un plan de symétrie.

Ces deux principes ont été établis en s'appuyant uniquement sur l'existence de quatre radicaux unis par une liaison mobile au carbone, sur l'influence qu'un milieu dissymétrique exerce sur la lumière polarisée et nullement sur l'égalité des valences du carbone, ni sur l'hypothèse du tétraèdre régulier. Or il est arrivé qu'un grand nombre de savants qui ont parlé de mon mémoire, de la façon la plus bienveillante du reste, n'ont pas tenu compte de la différence fondamentale qui existe entre mon point de départ et celui de M. Van t'Hoff dans le travail analogue qu'il faisait paraître à Utrech à la même époque. (Formules de structure dans l'espace, *Archives néerlandaises*, t. IX.)

Bien plus, divers auteurs semblent croire que l'un et l'autre nous admettions, outre l'hypothèse du tétraèdre, celle des valences dans l'espace, c'est-à-dire l'idée que le carbone possède quatre pôles attractifs orientés dans l'espace vers les sommets d'un tétraèdre régulier. En d'autres termes l'atome de carbone aurait le pouvoir de développer non seulement des forces attractives agissant sur les directions des radicaux qui lui sont combinés, mais encore des forces perpendiculaires à ces directions et capables de ramener les radicaux aux positions qu'ils doivent occuper. En effet, une force centripète serait capable seulement de maintenir ces radicaux à une distance constante du carbone, c'est-à-dire de les obliger à rester sur une sphère, mais non pas à occuper un point particulier de cette sphère dont les attractions et les chocs extérieurs tendent sans cesse à les écarter (1).

La raison qui m'avait amené à donner à mes démonstrations une forme particulière et en apparence moins simple, c'est que j'avais, dès cette époque, des doutes sur la question de savoir si les corps CR^4 (dans lesquels R est un radical ou un atome monovalent) ont réellement la forme géométrique d'un tétraèdre régulier. Je me posais le dilemme suivant : ou bien le tétraèdre n'est

(1) Lire à ce sujet les publications de MM. Hantzsch et Werner (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 11) et de M. Victor Meyer (*ibid.*, p. 567). Ce dernier admet que l'existence de forces perpendiculaires est intimement liée avec l'hypothèse que l'atome de carbone possède une dimension qui cesserait d'être négligeable. L'auteur adopte cette hypothèse et admet que les valences sont des forces dirigées vers quatre points situés à la surface de l'atome (p. 618).

pas la forme géométrique vraie de la molécule, et alors les lois du pouvoir rotatoire déduites de cette hypothèse, même par des raisonnements justes, sont entachées du doute qui pèse sur elle; ou bien la molécule a réellement et mathématiquement la forme d'un tétraèdre régulier, mais alors toutes les conséquences, quelles qu'elles soient, pouvant se déduire de cette forme de la molécule doivent se vérifier également.

Parmi ces conséquences, j'avais songé dès lors aux formes cristallines, car l'hypothèse du tétraèdre régulier exige que les corps CR^4 soient cubiques et les corps CR^3R' rhomboédriques. Or le periodure de carbone, l'iodoforme et le sesquiiodure de carbone réalisent ces prévisions, mais le sesquichlorure et le sesquibromure échappent à la règle déduite du tétraèdre; de plus j'avais préparé une petite quantité de perbromure de carbone CBr^4 sur lequel j'avais constaté la double réfraction en lumière polarisée parallèle, sans toutefois en avoir reconnu la forme cristalline. En tout cas ce corps n'était pas cubique comme il aurait dû l'être, et ces faits me laissèrent perplexe jusqu'au moment où je pus arriver à me rendre compte de ce que la forme tétraédrique régulière des molécules CR^4 n'est pas comprise dans les conditions nécessaires et suffisantes pour justifier les lois du pouvoir rotatoire.

Depuis ce temps ces lois ont subi avec succès de nombreuses et importantes vérifications expérimentales, que M. Van t'Hoff a enregistrées dans son livre : *Dix années dans l'histoire d'une théorie ;* mais néanmoins, ou précisément à cause de cela, il était nécessaire d'expliquer deux questions qui restaient sans solution :

1° Du moment que les quatre radicaux R de la molécule CR^4 ne sont pas placés aux sommets d'un tétraèdre régulier, comment se fait-il qu'il n'existe qu'un seul dérivé monosubstitué de la forme CR^3X?

2° Quelles sont les forces qui produisent cet équilibre distinct du tétraèdre régulier?

I. — En cherchant à résoudre la première de ces questions, je fus amené à me demander si l'usage que nous faisions de la théorie des substitutions était légitime, c'est-à-dire si de ce fait seul qu'une substitution opérée dans un quelconque des quatre radicaux égaux de CR^4 ne produit qu'un seul et unique dérivé monosubstitué, on a le droit de conclure que ces radicaux occupent dans la molécule des positions identiques. Or le raisonnement qui va suivre m'a conduit à des conclusions contraires.

Considérons une molécule renfermant un nombre *n* de radicaux égaux R; si nous désignons par M l'autre portion de la molé-

cule, sa formule sera MR^n et son dérivé monosubstitué $MR^{n-1}X$. Ce dérivé, ainsi que la molécule primitive, sont des systèmes de points matériels en équilibre et les conditions d'équilibre du second sont essentiellement différentes de celles du premier, puisque le second renferme un élément nouveau X.

Dans chacun de ces systèmes il peut y avoir une ou plusieurs positions d'équilibre; en particulier, pour le second système, le nombre des positions d'équilibre dépend des propriétés particulières de chacun des éléments dont il se compose et non de la position que ces éléments ont pu occuper dans le système MR^n (1).

Ceci nous permet de comprendre que chacun de ces systèmes puisse n'avoir qu'une seule position d'équilibre, quand même dans le premier les radicaux n'auraient pas été symétriquement distribués. L'expérience nous indiquera du reste si, pour telle ou telle classe de dérivés monosubstitués, il existe une ou plusieurs positions d'équilibre stable.

Or si le système $MR^{n-1}X$ ne possède qu'une seule et unique position d'équilibre, au moment où il se constitue aux dépens de MR^n par une substitution opérée sur un quelconque des radicaux R, le système se déforme jusqu'à ce qu'il ait atteint *la position d'équilibre unique* qu'il puisse prendre. Le phénomène peut se comparer à ce qui se passe lorsqu'une bille est placée sur une surface qui n'a qu'un seul creux et que la pesanteur ramène au fond de ce creux, quel que soit son point de départ.

Les choses seront tout autres si le système monosubstitué possède plusieurs positions d'équilibre, car il est possible qu'il adopte l'une de préférence à l'autre, suivant la position initiale des éléments qui l'ont formé, c'est-à-dire suivant la position que possédait le radical R qui a subi la substitution. C'est comme si la surface de tout à l'heure avait plusieurs creux; alors la bille pourra entrer dans l'un ou dans l'autre suivant sa position initiale.

Remarques. — On comprend d'après cela que, quand même les positions des radicaux R du corps CR^4 ne seraient pas symétriques, il n'en résulte pas forcément qu'il y ait plusieurs corps mo-

(1) La condition de l'équilibre est que les forces appliquées à chaque atome aient une résultante nulle; or ces forces et leurs directions dépendent uniquement des propriétés particulières des atomes et de leur position dans la molécule $CR^{n-1}X$. Les équations obtenues ainsi pour le système substitué seront assurément plus compliquées que celles qui fournissent les positions d'équilibre de MR^n, mais il n'en résulte pas forcément qu'elles aient un nombre plus grand de solutions. Bien entendu il ne peut être question que des solutions qui correspondent aux équilibres stables.

nosubstitués de la forme CR^3X, et réciproquement, de ce que l'expérience nous apprend qu'il n'y a qu'un corps monosubstitué, on n'a pas le droit de conclure que CR^4 est un tétraèdre régulier.

Le cas de deux équilibres dans le dérivé monosubstitué se trouve réalisé dans les corps actifs CRXYZ dérivés du corps inactif CR^2XY. En effet, on sait par l'expérience que ce dernier, lorsqu'on fait une substitution dans l'un des radicaux R, fournit deux dérivés isomères qui correspondent à deux états d'équilibre distincts et, de plus, que ce sont des corps actifs. Dans ce cas seulement la position du radical R, qui a subi la substitution, cesse d'être indifférente.

On voit aussi qu'on n'a pas le droit de conclure à la symétrie du composé CR^2XY uniquement de la similitude chimique des deux dérivés substitués CRXYZ, actifs en sens contraire, ainsi que je l'ai fait autrefois. Mais cette symétrie, qui est la condition pour que CR^2XY soit inactif, résulte, d'après le théorème que j'ai donné, de la production de deux isomères actifs en quantités égales, fait absolument confirmé par l'expérience.

II. — Cherchons maintenant la cause qui peut produire des arrangements de la molécule CR^4 autres que le tétraèdre régulier. Les auteurs qui ont étudié la mécanique intime des vapeurs et des liquides admettent tous que l'attraction des molécules cesse quand elles se rapprochent suffisamment, et, en effet, il faut bien qu'une force répulsive se développe, autrement la matière se condenserait indéfiniment. L'on est arrivé à admettre qu'un point est attiré par une molécule, jusqu'à ce qu'il soit arrivé à la surface d'une sphère en dedans de laquelle il se développe des répulsions très vives.

Cette sphère a été considérée par quelques auteurs comme l'enveloppe des trajectoires de tous les atomes, mais on peut aussi admettre que c'est la zone dans laquelle se manifestent les perturbations de l'éther dues aux mouvements des atomes qui constituent la molécule; en tout cas son diamètre dépend intimement de ces trajectoires, ainsi que de l'espace occupé par la molécule. Le volume de cette sphère répulsive est proportionnel, comme tout le monde l'admet, à l'expression algébrique :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{D},$$

dans laquelle n est l'indice de réfraction pour une longueur d'onde infinie, M le poids moléculaire et D la densité.

Or il est certain qu'à l'intérieur des molécules il doit se produire entre les atomes des répulsions analogues, car les atomes n'arri-

vent pas plus que les molécules à se toucher entre eux. De plus, le mercure qui est monoatomique présente à l'état liquide ou gazeux les mêmes phénomènes qui ont conduit à admettre l'existence d'une sphère répulsive pour les autres corps ; il est donc légitime d'admettre que ces forces répulsives de l'atome jouent un certain rôle dans l'équilibre de la molécule.

Nous devons remarquer seulement que pour l'atome et la molécule libre la zone répulsive est forcément sphérique, puisqu'ils tournent indifféremment dans tous les azimuts, tandis que pour l'atome engagé dans la molécule les oscillations ne se font probablement pas indifféremment dans tous les sens ; il y a donc lieu de présumer que la zone répulsive de l'atome qui est en rapport intime avec l'enveloppe de ses trajectoires ne sera pas sphérique. La forme de la zone répulsive d'un atome sera fonction du mode de groupement des atomes voisins, et, en particulier, s'il y a un plan de symétrie passant par la position moyenne de l'atome, la zone répulsive sera symétrique par rapport à lui. Nous admettons néanmoins que la zone répulsive de l'atome est sphérique, comme première approximation.

Appliquons cette notion à l'équilibre des composés du carbone de la forme CR^4 et appelons A, B, C, D les centres des sphères répulsives des quatre radicaux R.

Considérons d'abord ce qui se passe entre le carbone et les quatre radicaux, ensuite nous examinerons les relations réciproques de ceux-ci. Chacun des radicaux R sera ramené par la force attractive vers le carbone, et cela jusqu'au moment où, les sphères répulsives du carbone et du radical se pénétrant, il se développe une force répulsive assez forte pour faire équilibre à l'attraction. Les centres des sphères répulsives des quatre radicaux resteront donc à égale distance du carbone, si l'on admet toutefois que l'action réciproque des radicaux ne s'oppose pas à ce rapprochement (1).

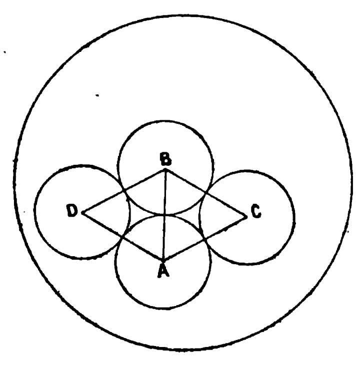
Si nous passons à présent à l'étude des rapports des radicaux R entre eux, d'après le même principe nous voyons que deux d'entre eux se rapprochent jusqu'à ce que leurs sphères répulsives se touchent (ou se pénètrent légèrement).

(1) Nous avons déjà fait observer qu'après le moment où les radicaux R se sont combinés à l'atome de carbone la zone répulsive de ceux-ci change profondément, attendu que cette zone est fonction des mouvements des radicaux, et que ces mouvements ne sont plus libres quand ils sont combinés au carbone ; mais comme cette zone est sûrement une surface de révolution autour de la ligne qui va du carbone au radical et que les équilibres obtenus avec une pareille surface sont les mêmes, nous pouvons ici conserver l'hypothèse de la sphère pour plus de simplicité.

Un troisième radical se rapprochera des deux premiers tant qu'il y aura un travail positif accompli, c'est-à-dire jusqu'à ce que sa sphère répulsive soit tangente aux deux autres (ou les pénètre autant que les premières se pénètrent entre elles); à ce moment les centres A, B et C de ces sphères, qui ont le même diamètre, formeront un triangle équilatéral. Enfin le quatrième radical se rapprochera des trois autres jusqu'à ce que sa sphère répulsive soit tangente à deux quelconques des trois premières (ou les pénètre d'une quantité égale à la pénétration des autres sphères).

Il y a donc trois positions d'équilibre, suivant que le quatrième radical viendra se placer sur un côté ou sur l'autre du triangle ABC; mais comme ce triangle est équilatéral, les trois figures ainsi obtenues sont les mêmes.

La figure ABCD est composée de deux triangles équilatéraux accolés et représente un losange sphérique; on remarquera de plus que toutes les sphères répulsives se touchent, sauf C et D; mais si leurs rayons étaient suffisamment grands, le losange ferait le tour de la grande sphère et le contact des sphères C et D se produirait en arrière de celle-ci. A ce moment les points A, B, C, D occuperaient les sommets du tétraèdre inscrit dans la grande sphère, mais en même temps une force nouvelle entrerait en jeu, à savoir, la force répulsive des deux radicaux C et D dont les sphères répulsives entrent en contact.



Le tétraèdre régulier est donc la limite de ce système d'équilibre, et la condition pour que ce genre d'équilibre puisse se produire est que le triangle ABC soit plus petit que la face du tétraèdre, mais ne lui soit pas très notablement inférieur, car autrement un nouveau radical pourrait se placer sur la grande sphère.

Nous avons vu que le tétraèdre est le cas extrême du système d'équilibre précédent, mais on peut comprendre que ce genre de figure se produise dans des limites encore plus larges, car l'action du carbone, étant certainement prédominante sur l'action réciproque des radicaux R, elle peut avoir pour effet de forcer les sphères répulsives des radicaux à se pénétrer d'une certaine quantité, tout en maintenant leurs centres à une distance égale carbone. Nous sommes alors dans le cas de quatre points

assujettis à rester sur une sphère et exerçant les uns sur les autres une action répulsive décroissant avec la distance; le calcul démontre que dans ce cas la position d'équilibre est le tétraèdre régulier inscrit. La condition de cet équilibre serait que le triangle ABC ne soit pas notablement supérieur à la face du tétraèdre régulier inscrit dans la grande sphère.

Nous sommes donc arrivés à comprendre la possibilité de deux équilibres : l'un attractif, l'autre répulsif, que la molécule peut adopter suivant les dimensions des sphères répulsives des radicaux R.

Remarques. — Nous avons déjà dit que la zone répulsive n'était pas sphérique; de plus il est certain que du mouvement de rotation des molécules naissent des forces centrifuges qui ne sont pas négligeables et concourent à l'équilibre définitif; leur effet sera plutôt d'augmenter la distance du carbone aux sphères répulsives, et à un moment donné, comme l'a déjà fait voir M. Gautier, leur effet sera de détruire la molécule (1); mais elles n'auront pas d'action directe sur les relations des radicaux entre eux, puisque le centre de gravité de la molécule coïncide à peu près avec l'atome de carbone; dans d'autres molécules cette force peut avoir des effets plus importants.

Si maintenant nous appliquons les principes employés par Gaudin dans son architecture des atomes aux deux états d'équilibre que nous venons d'examiner, nous voyons que l'un correspond au système orthorhombique et l'autre au système cubique, et ces formes appartiennent effectivement au perbromure de carbone et au periodure. Quant au bromoforme, les considérations que nous avons développées sur les substitutions prouvent qu'il peut dériver d'un corps CBr^4 non symétrique et pourtant ne fournir qu'un isomère. Du reste ces conditions d'équilibre sont tout autres que celles du perbromure, car premièrement la distance du carbone à l'hydrogène ne sera pas la même que sa distance au brome, et ensuite les trois atomes de brome, sollicités par l'attraction puissante de l'hydrogène, iront se grouper autour de celui-ci; si leurs sphères répulsives se coupent, ils pourront se grouper symétriquement, sinon on obtiendra un losange analogue au précédent.

Pour le bromoforme j'ai observé, avec M. Weyer, que ses cristaux, qui ne sont pas mesurables à cause de leur fusibilité, n'ont qu'un seul axe optique et qu'ils sont très probablement rhomboédriques comme ceux de l'iodoforme; il semble donc que c'est le

(1) *Cours de chimie*, t. 1, p. 15.

premier des deux cas précédents qui se réalise, et qu'à partir de ce moment les composés du carbone rentrent dans les règles déduites du tétraèdre; *mais c'est là un fait expérimental et non une nécessité théorique.*

Il faut remarquer aussi que les cristaux de perbromure de carbone sont très voisins du cube, qu'ils deviendraient peut-être cubiques à une certaine température, ainsi que l'a fait observer M. Friedel; par conséquent les déformations de la molécule, quand le bromoforme se change en perbromure et réciproquement, ne peuvent être considérables. Ces déformations sont certainement bien moindres que celles qui accompagnent *les changements de position* des carbones et *les interversions des radicaux* quand un isomère actif se transforme en son isomère symétrique.

Conclusions.— Le principe relatif aux substitutions, qui s'appuie sur des considérations purement mécaniques, s'étend à toutes les molécules renfermant des éléments égaux; en particulier la benzine et son dérivé perchloré C^6Cl^6 pourraient ne pas cristalliser dans le système hexagonal, et cependant on peut comprendre que les règles dérivées de l'hexagone de Kekulé soient exactes.

L'étude des chaleurs spécifiques des gaz démontre que la vapeur de mercure seule n'emmagasine pas de chaleur spécifique interne; autrement dit, dans les composés du carbone il se produit un travail interne mesurable quand leur température s'accroît: cela prouve que les atomes du gaz des marais ne se touchent point et qu'il existe, au moins pour le carbone, une force répulsive qui empêche l'hydrogène d'en approcher indéfiniment. L'hypothèse des valences dans l'espace ne dispense donc pas de celle d'une zone répulsive, tandis que l'hypothèse d'une zone répulsive étendue à tous les atomes, nous dispense, au moins pour ce qui est du carbone, de supposer l'existence des quatre pôles, c'est-à-dire des valences dans l'espace.

De plus, on a vu que si les zones répulsives des atomes ou radicaux combinés au carbone ont des grandeurs différentes, cela peut modifier la forme d'équilibre moléculaire du composé saturé CR^4 et expliquer la diversité des formes cristallines.

Nous avons déjà dit que nous ne considérions pas l'attraction et les forces répulsives comme les seules qui concourent à l'équilibre moléculaire, et nous ne prétendons aucunement affirmer que les atomes sont sphériques; mais nous croyons avoir réussi à démontrer qu'on peut arriver à concevoir l'équilibre d'une grande classe de corps en dehors de l'hypothèse des pôles d'attraction.

(Travail fait au laboratoire de l'École de médecine.)

N° 65. — Une nouvelle réaction caractéristique de l'eau oxygénée; par M. G. DENIGÈS.

Une solution à 10 0/0 de molybdate d'ammoniaque dans l'eau, additionnée de son volume d'acide sulfurique concentré (1 cent. cube de chaque réactif par exemple), donne avec quelques gouttes d'eau oxygénée une coloration jaune très accentuée, pouvant atteindre l'intensité de teinte des solutions de chromates et dichromates alcalins.

Lorsqu'on étend d'eau, la coloration s'atténue plus que ne l'exigerait la dilution; avec l'acide sulfurique, au contraire, la coloration reste proportionnelle à la dilution; elle disparaît lentement à froid, rapidement à chaud, par addition d'acide azotique.

Cette réaction paraît correspondre à la formation d'un acide permolybdique; l'ébullition ne l'empêche ni ne l'atténue. Elle permet de déceler 1/10 de milligramme d'eau oxygénée; la réaction chromique n'en décèle pas plus d'un demi-milligramme.

On peut remplacer, mais sans avantage, le molybdate d'ammoniaque par le molybdate de soude ou l'acide molybdique dissous dans un peu de soude caustique.

N° 66. — Sur l'acide paranitro-orthotoluènesulfonique; par J. HAUSSER.

L'acide paranitro-orthotoluènesulfonique $C^6H^3\overset{1}{(CH^3)}\overset{4}{(AzO^2)}\overset{2}{(SO^3H)}$ est connu depuis longtemps et a été découvert par Beilstein et Kuhlberg (*Lieb. Ann.*, t. **155**, p. 8). Ses sels ont été étudiés depuis par Jenssen (*Lieb. Ann.*, t. **172**, p. 230), qui a modifié le procédé de préparation. J'en ai préparé à mon tour en faisant réagir le paranitrotoluène sur l'acide sulfurique cristallisable à 44 0/0 d'anhydride sulfurique. 200 grammes de paranitrotoluène cristallisé ont été ajoutés petit à petit à 260 grammes d'acide sulfurique cristallisable. La réaction est tellement vive au début qu'il faut refroidir dans de la glace. Après avoir introduit la moitié du corps nitré, la réaction se calme et on la termine complètement en chauffant le mélange au bain d'huile à 150°. Cette température ne doit pas être dépassée, parce que, à 180°, la masse se boursoufle et se carbonise en formant un charbon extrêmement volumineux. On verse le produit de la réaction dans environ 1500 grammes d'eau; on sature à chaud l'excès d'acide sulfurique par du carbonate de chaux bien pulvérisé, jusqu'à ce que les sels de chaux ne donnent plus de précipité avec le liquide. On laisse alors déposer le sulfate de chaux, on filtre, on réduit le liquide filtré, jusqu'à ce qu'une prise d'essai cristallise sur le verre de montre, et on laisse cristalliser. La pre-

mière cristallisation a donné 150 grammes d'acide fondant à 134° et contenant 2 1/2 H^2O par molécule, chiffres qui correspondent à ceux de M. Jenssen. La seconde cristallisation a encore fourni 97 grammes d'acide fondant à 134°,5, ce qui fait un rendement total de 64 0/0.

Le sel qu'on obtient en saturant l'acide par l'ammoniaque cristallise en longs prismes blancs, ne renfermant pas d'eau de cristallisation et n'étant pas décomposés à 100° par l'acide sulfurique étendu ou concentré. Ce fait m'a semblé très curieux et m'a fait supposer d'abord que je devais avoir un corps dans lequel les deux azotes de la molécule devaient être liés d'une façon quelconque, quoique la potasse dégageât de l'ammoniaque à 100°. L'analyse pourtant m'a prouvé que j'avais bien affaire au sel ammoniacal, qui a d'ailleurs déjà été décrit par M. Jenssen. Voici les chiffres de l'analyse :

		Calculé pour le sel
C	35.88	36.05
H	4.47	4.29
Az	12.05	12.01
S	13.97	13.75

M'adressant alors au sel sodique de l'acide en question, j'ai pu constater qu'il présentait vis-à-vis de l'acide sulfurique les mêmes propriétés que le sel ammoniacal. Les deux sels étaient inattaquables par l'acide sulfurique à 100°, et il était probable que l'acide sulfoné devait avoir des propriétés plus acides que ce dernier. J'ai pu m'en convaincre en mettant en présence les quantités théoriques de sulfate de soude ou d'ammoniaque et de l'acide sulfoconjugué. Le déplacement de l'acide sulfurique se fait déjà à froid, et les cristaux des sulfates alcalins, trempés dans la solution de l'acide sulfoconjugué, se recouvrent d'une couche de cristaux de sel sulfoné.

Le sel sodique cristallise en prismes renfermant 2 aq. par molécule ; il perd son eau de cristallisation avant 130° ; sa formule est donc $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)(SO^3Na) + 2H^2O$, et diffère de celle du sel potassique en ce que ce dernier ne renferme pas d'eau de cristallisation d'après les études de M. Jenssen. L'analyse m'a donné les chiffres suivants :

Substance employée	0.7321
Perte d'eau	0.0976

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3(CH^3)(AzO^2)(SO^3Na) + 2H^2O$.
H^2O 0/0	13.35	13.06

Le sulfate de cuivre, dissous et additionné du poids correspondant d'acide sulfoconjugué, perd sa coloration bleue ; la solution a déposé des cristaux verdâtres, qui avaient, sous le microscope, la forme du losange. Le sulfate de zinc aussi est décomposé avec mise en liberté d'acide sulfurique et formation de petits cristaux présentant une forme analogue à celle du sulfoconjugate de cuivre.

Les sels sulfoconjugués observés ainsi sont très faciles à reconnaître. On n'a en effet qu'à exprimer les cristaux dans du papier à filtrer et à les examiner au chalumeau sur la lame de platine. Les sels se carbonisent ou brûlent en se boursouflant ; le sel de zinc fond d'abord dans son eau de cristallisation, brûle ensuite en se boursouflant et en laissant un résidu d'oxyde de zinc.

Il résulte de ces expériences que l'acide sulfoconjugué du paranitrotoluène déplace l'acide sulfurique dans les sulfates solubles. Le nitrotoluène métasulfoné semble posséder les mêmes propriétés que son isomère. Ayant été préparé de la même façon que ce dernier, il a donné des résultats analogues avec le sulfate d'ammoniaque et de soude, et se comportera probablement aussi de même envers les autres sulfates.

J'ai l'intention de faire prochainement des mesures calorimétriques pour déterminer les quantités de chaleur dégagées par la formation de ces sels sulfoconjugués, et de voir aussi comment la position du groupe SO^3H, par rapport à AzO^2, modifie les propriétés acides de ces corps.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Reproduction artificielle de la molybdénite ; A. de SCHULTÉN (*Bull. soc. Min.*, t. 12, p. 545). — On fond au creuset de porcelaine 4 grammes de carbonate de potassium avec 6 grammes de soufre; après refroidissement on ajoute environ 1 gramme d'anhydride molybdique et on fond de nouveau, en ayant soin de bien fermer le creuset. On laisse refroidir, on ajoute

1 gramme de MoO^3, on fond de nouveau au rouge blanc, et on recommence la même série d'opérations jusqu'à ce que l'on ait employé 5 à 6 grammes d'anhydride molybdique. Enfin on reprend la masse par l'eau, il reste des lamelles graphitoïdes hexagonales ou triangulaires identiques avec la molybdénite naturelle MoS^2; densité, 5,06. L. B.

Sur la reproduction artificielle de la malachite; A. de SCHULTÉN (*C. R.*, t. **110**, p. 202). — L'auteur chauffe au bain-marie pendant 8 jours, dans une fiole, une solution aqueuse de carbonate de cuivre dans du carbonate d'ammonium. Il convient de renouveler l'eau à mesure qu'elle s'évapore, de telle sorte que la fiole soit toujours pleine jusqu'au col et que l'évaporation se fasse lentement. Il se dispose sur les parois une croûte cristalline verte constituée par de la malachite $2CuO.H^2O.CO^2$; densité, 3,86. Au microscope, on distingue des cristaux atteignant $0^{mm},05$ de long, avec les faces $h^1 g^1 p\, m$; macles h^1. L. B.

Sur la production des hydrates cobalteux et ferreux cristallisés; A de SCHULTÉN (*C. R.*, t. **109**, p. 266). — Ces hydrates s'obtiennent à l'état cristallisé par la méthode qui a fourni à l'auteur la *brucite* et la *pyrochroïte* (hydrates magnésien et manganeux).

Pour préparer l'*hydrate cobalteux* cristallisé, on dissout 10 grammes de $CoCl^2 + 6H^2O$ dans 60 centimètres cubes d'eau avec 250 grammes de potasse caustique ; on chauffe la solution dans une fiole traversée par un courant de gaz d'éclairage; l'oxyde de cobalt se dissout alors dans la potasse avec une coloration bleu foncé. On laisse refroidir et reposer vingt-quatre heures dans l'atmosphère du gaz, on agite un peu s'il est nécessaire, ce qui détermine la cristallisation dans le cas où elle n'aurait pas eu lieu, et on lessive à l'air en n'employant pas tout d'abord un grand excès d'eau; par lévigation, on écarte une substance floconneuse noire.

Il reste une poudre cristalline violet foncé, répondant à la formule $Co(OH)^2$, et ayant pour densité 3,597. Au microscope, on voit des cristaux prismatiques quadrangulaires, allongés, rose brunâtre, polychroïques, probablement orthorhombiques. La substance est inaltérable à l'air, soluble dans les acides, à chaud dans l'acide acétique, insoluble dans l'ammoniaque, et à froid dans le chlorure d'ammonium. On peut, dans la préparation

précédente, remplacer la potasse par la soude ; les cristaux sont seulement plus petits.

Quant à l'*hydrate ferreux* cristallisé $Fe(OH)^2$, il s'obtient en chauffant, dans une fiole au sein du gaz d'éclairage, 5 grammes de $FeCl^2$ avec 130 centimètres cubes d'eau et 200 grammes de soude caustique. L'hydrate ferreux se redissout en partie dans la lessive qui se colore en vert foncé ; on laisse refroidir et on lave à l'eau dans un courant de gaz. On recueille ainsi de très petits cristaux verts, prismes hexagonaux aplatis.

Ce corps s'oxyde très rapidement à l'air ; s'il a été soigneusement lavé à l'eau, à l'alcool et à l'éther, il subit à l'air, même à froid, une oxydation instantanée et complète, avec un vif dégagement de chaleur. L'hydrate ferreux est bien moins soluble dans la potasse que dans la soude.

Quant à l'hydrate de nickel, il est absolument insoluble dans les deux alcalis, même très concentrés. L. B.

Sur un nouvel hydrate de carbonate de sodium; J. MOREL (*Bull. soc. min.*, t. **12**, p. 546). — Si l'on fait cristalliser, par évaporation lente, une solution assez concentrée de carbonate de sodium anhydre, il se forme souvent des cristaux en aiguilles déliées, qui atteignent peu à peu 20 millimètres de longueur ; ces cristaux sont ordinairement agrégés en groupes radiés. Ils sont très stables, inaltérables à l'air ; leur composition répond à la formule $Na^2CO^3 + 2,5H^2O$. Ce sont des prismes orthorhombiques, $m\, e^1\, e^x$; où $m\, m = 108°6'$; $e^1\, e^1 = 132°4'$. La présence de phosphate de sodium dans la liqueur facilite la formation des cristaux en question. L. B.

Préparation du bisulfure de fer cristallisé (pyrite) au moyen du chlorure ferrique anhydre et du pentasulfure de phosphore; E. GLATZEL (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 37). — On fait un mélange intime de 50 grammes de chlorure ferrique anhydre et de 25 grammes de pentasulfure de phosphore, on place le tout dans une cornue tubulée de 100 à 150 centimètres et on entoure celle-ci d'un bain de sable. On chauffe celui-ci ; la réaction commence, il distille en abondance du chlorure de sulfophosphoryle $PSCl^3$; au bout de deux heures environ, le dégagement de celui-ci se ralentit ; on enlève alors la cornue du bain de sable et on la chauffe à feu nu sur une toile métallique pendant une heure environ. La réaction est alors terminée. On trouve que le dôme de la cornue s'est recouvert d'une

croûte jaune de sulfure phosphorique inaltéré, tandis que le fond renferme une masse blanc-grisâtre, recouverte d'une croûte noire plus ou moins abondante. Cette dernière est un mélange de chlorure ferrique et de sulfure phosphorique inaltéré, tandis que la partie blanc-grisâtre est constituée par un mélange intime de chlorure ferreux et de pyrite cristallisée. La réaction s'exprime par la formule :

$$3Fe^2Cl^6 + 2P^2S^5 = 3FeS^2 + 3FeCl^2 + 4PSCl^3.$$

Pour recueillir le produit, on casse la cornue, on détache la croûte noire autant qu'il est possible, on reprend par l'eau pour enlever le chlorure ferreux, et on soumet le résidu à une lévigation et à un tamisage sous l'action d'un courant d'eau. On recueille ainsi un bon rendement en pyrite; les petits cristaux possèdent l'éclat, la couleur et les propriétés générales du minéral naturel. Ce sont des dodécaèdres pentagonaux $1/2\, b^2$ ou des cubes, ces deux formes étant souvent combinées entre elles ou avec les faces de l'octaèdre régulier. Les faces portant ordinairement les stries indiquent l'hémiédrie à faces parallèles; on trouve aussi les facettes d'un hémi-hexoctaèdre. L. B.

Sur les acides phosphotungstiques; E. PÉCHARD (*C. R.*, t. **109**, p. 301). — En évaporant des solutions des acides phosphoriques et tungstiques en proportions déterminées, on a pu obtenir quatre acides distincts :

1° $24TuO^3.Ph^2O^5.59H^2O$, en cristaux incolores, quelquefois jaunâtres ;

2° $20TuO^3.Ph^2O^5.62H^2O$, en octaèdres réguliers ;

3° $16TuO^3.Ph^2O^5.69H^2O$, en octaèdres réguliers ;

4° $12TuO^3.Ph^2O^5.42H^2O$, en prismes clinorhombiques.

P. A.

Sur les hyposulfites (II); **A. FOCK** et **K. KLÜSS** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3310). — *Hyposulfite de strontium*, $SrS^2O^3+H^2O$. — Se prépare d'après M. Kessler (*Pogg. Ann.*, t. **74**, p. 281) en évaporant à 50° ou au-dessus, la solution aqueuse du sel. Petits cristaux brillants, transparents, se décomposant avec perte d'eau, dès 100°. Prismes clinorhombiques : $a : b : c = 0,7664 : 1 : 0,7671$; $\beta = 87°29'$. Faces : $g^1\ h^1\ h^3\ h^5\ b^{1/2}\ a^1$; macles h^1. Le sel peut être considéré comme isomorphe avec l'hyposulfite de baryum $BaS^2O^3 + H^2O$ dont M. Bäckström a décrit les cristaux. (*Z. f. Kr.*, t. **17**, p. 98; *Bull.*, 3ᵉ s., t. **2**, p. 74.)

Hyposulfite de magnésium, $MgS^2O^3 + 6H^2O$. — Par l'hyposulfite de baryum et le sulfate de magnésium, on obtient une solution qui, évaporée doucement, fournit de grands prismes incolores, identiques avec le sel décrit par M. Rammelsberg. (*Kryst. phys. Chem.*, t. 1er, p. 494.) Prismes orthorhombiques : $a : b : c = 0,7674 : 1 : 0,7294$. Faces h^1 prédominante, $g^1\ b^{1/2}\ e^1\ a^2\ g^{5/3}$; clivage g^1 parfait.

Hyposulfite de nickel. $NiS^2O^3 + 6H^2O$. — Se prépare de même ; la solution évaporée vers 30° fournit de grands cristaux tabulaires verts, en même temps qu'il se dépose un peu de sulfure de nickel. Le sel est isomorphe avec le précédent comme l'a fait voir M. Rammelsberg ; prismes orthorhombiques : $a : b : c = 0,7668 : 1 : 0,729$. Faces : h^1 prédominante, $g^1\ b^{1/2}\ e^1\ a^2$; clivage g^1.

Hyposulfite de cobalt, $CoS^2O^3 + 6H^2O$. — Se prépare comme le sel précédent ; la solution rose, évaporée vers 30°, prend d'abord une teinte sale, puis il dépose un peu de sulfure de cobalt. La liqueur bleuit ensuite fortement, puis donne par refroidissement au bout de quelque temps de petits prismes roses, altérables à l'air. Ce sel a été décrit par M. Rammelsberg ; prismes anorthiques : $a : b : c = 0,8881 : 1 : 0,736$; $\alpha = 91°52'$; $\beta = 91°2'$; $\gamma = 83°28'$. Faces : $g^1\ m\ o^1\ a^1$.

Hyposulfite ferreux, $FeS^2O^3 + 5H^2O$. — Se prépare par le même procédé ; la liqueur, additionnée d'un mélange de deux parties d'alcool et de une partie d'éther, donne une couche huileuse, verte, qui, dans le vide sec, fournit de petits cristaux verts, très oxydables à l'air avec coloration brune. Ce sel a bien la composition que lui ont attribuée MM. Köne (*Pogg. Ann.*, t. **63**, p. 431), Vortmann et Padberg. (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2640 ; *Bull.*, 3e s., t. **3**.) Prismes anorthiques, $a : b : c = 0,3767 : 1 : 0,5784$; $\alpha = 104°57'$; $\beta = 98°8',5$; $\gamma = 89°40'$. Faces : $h^1\ g^1\ p\ f^{1/2}\ d^{1/2}\ b^{1/2}\ c^{1/2}\ e^1$. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Sur une combinaison du chlorure de calcium avec l'alcool propylique normal ; C. GÖTTIG (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 181). — En rectifiant de l'alcool propylique un peu aqueux sur du chlorure de calcium, l'auteur a remarqué que, la distillation ayant été interrompue et l'appareil refroidi, il se forme au fond du vase un dépôt blanc opaque, constitué par du chlorure de calcium mélangé d'eau et d'alcool en proportions indétermi-

nées ; au-dessus, l'alcool absolu avait laissé déposer des cristaux en aiguilles qui, essorés, ont donné à l'analyse des nombres répondant à la formule $CaCl^2 + 3C^3H^8O$, sans la moindre proportion d'eau. Redissous à chaud dans l'alcool propylique parfaitement pur, les cristaux se sont déposés de nouveau par refroidissement. Si l'on jette à la surface de l'eau une petite quantité des cristaux, ceux-ci tournoient à la surface avant de se dissoudre ; une plus grande quantité tombe au fond de l'eau et s'y dissout plus lentement en s'y décomposant. A l'air ordinaire, la substance tombe en déliquescence ; dans le dessiccateur à acide sulfurique, elle s'effleurit par perte d'alcool. L. B.

Régularité dans la fixation des combinaisons halogénées sur les acides non saturés ; A. MICHAEL [*Journ. prakt. Ch.*(2), t. **40**, p. 171-179]. — L'ensemble des faits aujourd'hui connus permet, suivant l'auteur, de formuler les quelques règles suivantes. Les exceptions que l'on croit pouvoir trouver à ces lois ne sont qu'apparentes et tiennent à des formules de structures erronées.

Dans les composés organiques de la série grasse qui renferment plusieurs hydroxyles, l'hydroxyle le premier substitué par les halogènes est (du moins pour la plus grande partie du produit) celui qui est uni à l'atome de carbone le plus positif, ou, en d'autres termes, c'est celui qui fait partie du carbinol le plus basique.

Dans les composés organiques qui renferment plusieurs atomes du même halogène symétriquement distribués, l'atome halogène le premier substitué par un autre atome ou par un radical est celui qui est uni à l'atome de carbone le plus négatif.

Dans l'addition des acides cyanhydrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à des oxydes de radicaux plurivalents, le halogène et le cyanogène se portent sur l'atome de carbone le plus positif.

Quand un réactif s'unit avec un composé organique de la série grasse non saturé et exempt de halogène, la partie la plus négative de ce réactif se fixe (du moins pour la plus grande partie du produit) sur l'atome de carbone non saturé le plus positif.

Dans l'addition des acides halogénés aux acides non saturés de la série grasse, le halogène se porte exclusivement sur l'atome de carbone le plus positif. AD. F.

Sur la formation de l'acide paralactique par la fermentation du sucre ; M. NENCKI et N. SIEBER (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 532-541). — En cherchant à cultiver à

l'état de pureté le bacille du charbon, les auteurs ont rencontré dans leurs liquides de culture un micrococcus anaérobie, auquel ils ont donné le nom de *micrococcus de l'acide paralactique*. Cet organisme présente un diamètre de 0gr,6 ; il se groupe parfois en diplococcus, parfois aussi en chaînes de 3, 4 ou 6 articles.

Cultivé sur du bouillon de viande ou sur du bouillon de levure, additionné de sucre de canne et de carbonate de chaux, ce micrococcus dédouble le sucre avec formation d'acide paralactique.

Le bacille du charbon fournit, au contraire, dans les mêmes conditions, de l'acide lactique de fermentation, accompagné des acides acétique et butyrique ; il se dégage, en outre, un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique.

Enfin, en employant comme ferment un mélange du bacille et du micrococcus, et, comme substance fermentescible, du glucose dissous dans du bouillon, les auteurs ont observé la formation simultanée des deux acides paralactique et lactique de fermentation; il se produit, en outre, de l'acide carbonique, de l'hydrogène, de l'alcool butylique normal et de l'acide butyrique normal.

AD. F.

Action du peroxyde de plomb sur quelques substances organiques en solution alcaline; M. GLÄSER et **TH. MORAWSKI** (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 578-585). — En chauffant doucement à feu nu une solution alcaline de glycérine avec du peroxyde de plomb, les auteurs ont observé un abondant dégagement d'hydrogène et la formation d'acide formique, suivant l'équation

$$C^3H^8O^3 + O^3 = H^2 + 3CH^2O^2.$$

Le peroxyde employé se transforme en une masse ayant l'aspect du minium.

Avec l'éthylène-glycol, dans les mêmes conditions, les produits obtenus sont les mêmes ; la réaction est la suivante :

$$C^2H^6O^2 + O^2 = H^2 + 2CH^2O^2.$$

AD. F.

Action de l'acide nitreux naissant sur différentes amines et sur quelques composés à fonction phénolique; A. DENINGER [*Journ prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 296 303]. — Ce mémoire étudie les conditions de concentration, de température, de proportions à employer, pour effectuer la transformation des amines en phénols ; il indique pour chaque cas

particulier les rendements obtenus et les proportions relatives des composés isomériques (o. m. p.) qui prennent naissance dans la réaction.

L'auteur indique ensuite un procédé de préparation de l'acide nitro-salicylique ($CO^2H_{(1)}OH_{(2)}AzO^2_{(5)}$) par l'action de l'acide nitreux sur l'acide salicylique, et des éthers de cet acide par la même méthode. AD. F.

Transformation de l'éther acétone-oxalique en acide oxytoluylique symétrique; L. CLAISEN (*D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3271). — L'auteur et Stylos (*Bull.*, t. **49**. p. 291) ont montré précédemment que l'acétone et l'éther oxalique se combinent en présence d'éthylate de sodium en solution alcoolique, pour donner le sel de sodium de l'éther acétone-oxalique, et que celui-ci fournit facilement un acide fusible à 90°, auquel Tingle a assigné la formule $C^{12}H^{16}O^8$; cet acide peut être considéré comme un produit d'addition d'une molécule d'acide acétone-oxalique et de son éther éthylique

$$\left\{\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}COOH \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}COOC^2H^5 \end{array}\right.$$

C'est un acide monobasique; la solution de ses sels neutres alcalins ou de baryum est incolore; mais elle prend, par addition d'alcali ou de baryte, une coloration jaune intense. Lorsqu'on chauffe cette solution au bain-marie avec un excès d'eau de baryte, on obtient de l'oxalate de baryum et le sel d'un acide fusible à 207-208° $C^8H^8O^3$, qui se forme en vertu de l'équation

$$C^{12}H^{16}O^8 = C^8H^8O^3 + C^2H^2O^4 + C^2H^5.OH,$$

et qui n'est autre que de l'*acide oxytoluylique symétrique*

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (3). \\ COOH & (5) \end{cases}$$

Il est, en effet, identique, par ses propriétés, à l'acide décrit par Jacobsen, qui l'a obtenu par une autre méthode; distillé avec de la chaux, il se transforme d'une manière nette en métacrésol liquide.

L'auteur explique la transformation de l'éther acétone-oxalique en acide oxytoluylique de la manière suivante :

Deux molécules de l'éther se combinent à la manière des alcools pour fournir un éther diacétone-dioxalique, tandis qu'un des groupes $COOC^2H^5$ est saponifié. Cet éther se transforme ensuite,

sous l'influence de l'eau de baryte et de la chaleur, en acide oxalique et en un acide diacétone-oxalique intermédiaire

$$\begin{array}{ccc} CH^3 & & CH^3 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH^2 & & CH^2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & C(OH) & \\ & | & \\ & COOH & \end{array}$$

Ce dernier perd enfin deux molécules d'eau pour donner l'acide méthyloxybenzoïque.

Cette synthèse présente un grand intérêt, car, d'après les recherches de Niementowski et Kostanecki, l'acide en question est en rapport étroit avec la matière colorante de la cochenille ; cet acide se transformant en outre, par l'action de l'acide sulfurique, presque quantitativement en diméthylanthrarufine, il en résulte qu'on peut passer de l'acétone et de l'éther oxalique par des réactions nettes jusqu'aux composés appartenant à la série de l'anthracène. F. R.

Sur les acides iodophénolsulfoniques et les iodoquinones (IV). **Sur la seconde iodothymoquinone** (note préliminaire) ; **F. KEHRMANN** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 188]. — L'acide iodocarvacrol-p.-sulfonique

$$C_6H(OH)(I)(CH^3)(C^3H^7)(SO^3H)$$

traité par une solution sulfurique étendue d'acide chromique, se convertit en iodothymoquinone

$$C_6H(O)_2(I)(CH^3)(C^3H^7)$$

Ce composé cristallise en grandes lamelles transparentes, d'un rouge grenat, fusibles à 65-66°, volatiles avec la vapeur d'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther. Le chlorhydrate d'hydroxylamine ne le transforme que difficilement en oxime. AD. F.

Dérivés inorganiques de la phénylhydrazine; A. MICHAELIS et **J. RUHL** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 474). — Le chlorure de thionyle réagit sur la phénylhydrazine pour donner une *thionylphénylhydrazone* $C^6H^5Az^2HSO$, tandis qu'il se forme en même temps du chlorhydrate de phénylhydrazine ; les auteurs ont cherché à préparer cette substance directement au moyen de l'acide sulfureux. E. Fischer a montré que la phénylhydrazine forme avec l'acide sulfureux deux produits d'addition $C^6H^5AzH.AzH^2SO^2$ et $(C^6H^5AzH.AzH^2)^2SO^2$; le premier prend naissance par l'action de l'acide sulfureux sur une solution de phénylhydrazine dans l'éther, le second, par l'exposition à l'air du premier. Les auteurs ont constaté que lorsqu'on opère à chaud, le second produit d'addition se transforme, avec élimination d'eau, en thionylphénylhydrazone, en vertu de l'équation :

$$C^6H^5Az^2H^3 + SO^2 = C^6H^5Az^2HSO + H^2O,$$

et ils ont préparé l'hydrazone qu'ils se proposent d'étudier de plus près, par le procédé suivant :

On dissout 20 grammes de phénylhydrazine dans le double de son poids de benzine, on chauffe au bain-marie jusqu'à 75° environ et on fait passer lentement dans cette solution un courant d'acide sulfureux desséché, pendant à peu près deux heures ; il se sépare de l'eau, et la solution rouge-jaune laisse déposer par le refroidissement une partie de l'hydrazone formée à l'état cristallin.

Il faut avoir soin d'opérer dans ces conditions ; si l'on fait passer trop longtemps l'acide sulfureux et qu'on chauffe à l'ébullition par exemple, on obtient peu ou pas d'hydrazone, mais du disulfure de phényle ; la décomposition se produit de la manière suivante :

$$3C^6H^5Az^2H^3 + 2SO^2 = (C^6H^5)^2S^2 + 3Az^2 + 4H^2O + C^6H^6.$$

Les auteurs ont préparé d'une manière analogue la *thionyl-p.-tolylhydrazone*, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles, jaunes, soyeuses, fusibles à 112°, dont les propriétés sont semblables à celles du dérivé phénylique.

L'o.-tolylphénylhydrazine est beaucoup moins facilement transformée par l'action de l'acide sulfureux, que son isomère ; cependant la réaction a lieu, mais le produit obtenu, au lieu d'être solide, est une huile douée d'une odeur aromatique particulière.

Les auteurs n'ont pas encore réussi à obtenir des thionylhydrazones dérivées des hydrazines secondaires, même en opérant à des températures élevées, 120 à 150°. F. R.

Sur la brométhylamine; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2220 4e mémoire) (*Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 102). — En faisant réagir la brométhylamine sur l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium desséché, l'auteur a obtenu une petite quantité d'une substance qu'il a caractérisée à l'état de picrate.

C'est la *μ-méthyloxazoline*, qui se forme suivant l'équation :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{array} + \begin{array}{l} O\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ | \\ CO\text{-}CH^3 \end{array} + NaOCO\text{-}CH^3 = NaBr + \begin{array}{c} O \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ CH^2 \text{———} Az \end{array} + CH^3\text{-}COOH$$

Son picrate fond à 145°.

Il se forme en même temps et en plus grande quantité de l'*oxéthylacétamide* $CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^3$, qui a été également isolée à l'état de picrate. Celui-ci est plus soluble que le précédent et fond à 167-169°.

Brométhylamine et chlorure de benzoyle. — On verse une solution de bromhydrate de brométhylamine dans un ballon contenant une lessive normale de soude caustique, puis on y ajoute la quantité correspondante de chlorure de benzoyle et l'on agite fortement. On obtient ainsi la *β-brométhylbenzamide*

$$CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}C^6H^5.$$

Cette base fond à 105-106°.

L'ébullition avec l'eau la transforme en bromhydrate d'*oxéthylbenzamide* $CH^2OH\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}C^6H^5\text{-}HBr$. L. BV.

Sur les bases éthyléniques; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2223). — Quand on fait réagir le bromure d'éthylène sur la phtalimide potassée, on obtient la *brométhylphtalimide* $C^8H^4O^2{=}Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$ dont l'atome de brome est aisément remplacé par OH ou SH; on arrive aussi facilement à le faire remplacer par un reste AzHX en traitant la brométhylphtalimide par l'amine AzH^2X. De plus, traité par les acides minéraux concentrés, le composé $C^8H^4O^2{=}Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHX$ est dédoublé en acide phtalique et en éthylène-diamine monosubstituée $AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHX$.

Ce cycle de réactions a été réalisé en partant de la brométhylphtalimide et de l'aniline. Les deux corps réagissent l'un sur l'autre à la température de 150°. On obtient la *β-anilidoéthylphtalimide.*

$$C^8H^4O^2{=}Az\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5.$$

Cette substance, qui possède quelques propriétés basiques, se

dissout aisément dans l'acide chlorhydrique étendu. Elle fond entre 120 et 130°.

L'acide chlorhydrique fumant transforme cette base en acide phtalique et chlorhydrate de phényléthylène-diamine :

$$AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHC^6H^5.$$

Cette base constitue un liquide épais, bouillant à 262-264°. Elle forme un mono- et un dichlorhydrate. Son picrate fond à 142-143°.

La β-anilidoéthylphtalimide a pris naissance dans l'action d'une molécule de brométhylphtalimide sur une molécule d'aniline; dans la même réaction il se produit également une substance provenant de deux molécules de brométhylphtalimide et d'une d'aniline. Cette substance, de constitution

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az{=}C^8H^4O^2 \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az{=}C^8H^4O^2 \end{cases},$$

forme des aiguilles d'un jaune de soufre, fondant à 210-211°. Elle est peu soluble dans l'alcool. L'auteur la nomme *dérivé diphtalique de la diéthylènephényltriamine.*

L'acide bromhydrique concentré, de densité 1,49, chauffé pendant deux heures au réfrigérant ascendant avec cette substance la dédouble en acide phtalique et en bromhydrate de *diéthylènephényltriamine*

$$Az\text{-}C^6H^5\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2 \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2 \end{cases}.$$

Cette nouvelle base forme une huile incolore, distillant au-dessus de 300°; son bromhydrate cristallise aisément; son picrate fond à 200-202°. L. BV.

Synthèse de la métaphénylène-diamine par la résorcine et l'ammoniaque; A. SEYEWITZ (*C. R.*, t. **109**, p. 814). — On chauffe trois heures en tubes scellés, à 280-300°, de la résorcine avec quatre fois son poids de chlorure de calcium ammoniacal, obtenu en faisant passer du gaz ammoniac sur du chlorure de calcium desséché.

La *métaphénylène-diamine*, ainsi obtenue, a été identifiée par ses points de fusion et d'ébullition, par l'étude de son chloroplatinate, par sa transformation en brun Bismarck et en rouge de toluylène. P. A.

Synthèse de la dioxydiphénylamine; A. SEYEWITZ (*C. R.*, t. **109**, p. 946). — En chauffant dix heures

en tubes scellés, à 190-200°, de la résorcine avec quatre fois son poids de chlorure de calcium ammoniacal (voyez le mémoire précédent), on obtient comme produit principal la *dioxydiphénylamine*

$$AzH<\begin{matrix}C^6H^4.OH\\C^6H^4.OH\end{matrix}\cdot$$

Ce corps, d'un jaune brun, insoluble dans l'eau, cristallise dans l'alcool. Distillé avec la poudre de zinc, il donne la diphénylamine.

La dioxydiphénylamine est fluorescente. Elle est soluble dans l'acide chlorhydrique, mais sans former de chlorhydrate cristallisé. Elle se dissout en vert dans l'acide sulfurique concentré et se colore en violet dans l'acide nitrique.

Le nitrite de sodium donne un dérivé nitrosé rouge.

En chauffant vers 300° la résorcine et le chlorure de calcium ammoniacal, on obtient, en outre, une matière colorante brun rouge, dont la constitution n'a pas été établie. P. A.

Sur l'o.-p.-dinitrophényl-phénylhydrazine, la dinitro- et la nitronitroso-azobenzine; C. WILLGERODT et **B. HERMANN.** [*Journ. prakt. Ch.* (2) t. **40,** p. 252-256]. — *L'o.-p.-dinitrophényl-phénylhydrazine*, déjà décrite (*Bull.*, t. **50,** p. 416) par l'un des auteurs sous le nom d'α-dinitrohydrazobenzine, se convertit, par une ébullition prolongée avec de l'alcool, en *dinitroso-azobenzine* $C^6H^5\text{-}Az^2_{(1)}\text{-}C^6H^3(AzO)^2_{(2.4)}$; la transformation est plus rapide si l'on opère en vase scellé à la température de 120°.

La dinitroso-azobenzine forme des aiguilles d'un jaune clair, fusibles à 178°, qui commencent à se sublimer à 140°.

Soumise à l'ébullition avec de l'acide acétique cristallisable, la dinitrophényl-phénylhydrazine se transforme en *nitro-nitroso-azobenzine :*

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^6H^3(AzO^2)^2 = H^2O + C^6H^5\text{-}Az{=}Az\text{-}C^6H^3(AzO)(AzO^2).$$

Ce dernier composé cristallise en aiguilles jaunes fusibles à 175°, solubles dans la plupart des liquides organiques. AD. F.

Action du chlorure stanneux sur les sels de diazocarbures; quelques réactions des diazo-imidocarbures; C. CULMANN et **K. GAZIOROWSKI.** [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40,** p. 97-121]. — Effront a démontré que les sels diazoïques sont transformés en hydrocarbures par un excès de chlorure stanneux. Les auteurs du présent mémoire se sont pro-

posé de rechercher ce que deviennent les produits de cette réaction lorsqu'on fait varier la proportion du sel d'étain.

Lorsqu'on traite une molécule de chlorure de diazobenzine par le chorure stanneux, on obtient les produits suivants, dont les quantités sont rapportées à 100 grammes d'aniline préalablement convertie en chlorure diazoïque :

1° Avec 1/2 molécule $SnCl^2$ en solution aqueuse saturée : benzine, 6 grammes ; chlorure de phényle, 14 ; biphényle, 2 ; phénol 9,5 ; diazobenzinimide, 25,5 ; aniline, 26.

2° Avec 1/2 molécule $SnCl^2$ en solution aqueuse très étendue : benzine, 6 grammes ; chlorure de phényle, 13 ; biphényle, 2 ; phénol, 10,5 ; diazobenzinimide, 19,5 ; aniline, 26.

3° Avec 1/2 molécule $SnCl^2$ sans eau : benzine, 11 grammes ; chlorure de phényle, 12 ; biphényle, 2,5 ; phénol, 9 ; diazobenzinimide, 14.

4° Avec 1 molécule $SnCl^2$: benzine, 13,5 ; chlorure de phényle, 2,5 ; phénol, 4,5 ; diazobenzinimide, 18,5 ; aniline, 27,5.

5° Avec 3 molécules $SnCl^2$: benzine, 35 grammes ; biphényle, 4 ; les autres produits font défaut.

Le sulfate de diazobenzine, traitée par 1/2 molécule $SnCl^2$, a fourni :

1° En présence d'un excès d'acide sulfurique : benzine, 6gr,5 ; diazobenzinimide, 25 ; phénol, 23,5 ; aniline, 39 ; chlorure de phényle, 1,5.

2° En évitant un excès d'acide sulfurique : benzine, 6 grammes ; phénol, 20 ; diazobenzinide, 23.

Le formiate de diazobenzine, traité par 1/2 molécule $SnCl^2$, a donné ; benzine, 13 grammes, chlorure de phényle, 2,5 ; biphényle, 9 ; diazobenzinimide, 8.

Le chlorure de diazobenzine, soumis en présence d'un excès d'alcali à l'action du chlorure stanneux (1/2 mol.) a donné : benzine, 8 grammes ; phénol, 47,5 diazobenzinimide, 10,5.

Le sulfate d'o.-diazotoluène, traité par 1/2 molécule $SnCl^2$, a fourni : toluène et chlorotoluène, 10 grammes ; diazo-o.-toluénimide, 20,5 ; o-crésol, 12,5 ; o.toluidine, 26.

Le chlorure d'o.-diazotoluène a donné dans les mêmes conditions : toluène, 6 grammes ; chlorotoluène, 14 ; diazotoluénimide, 19 ; crésol, 10.

Le sulfate de p.-diazotoluène a fourni par 1/2 molécule $SnCl^2$: toluène et chlorotoluène, 10 grammes ; diazotoluénimide, 19 ; crésol, 12.

Le sulfate de β.-diazonaphtaline a donné par 1/2 molécule $SnCl^2$: β.-diazonaphtalinimide, 10gr,5 ; naphtaline, 11,5.

Le sulfate de diazo-isobutyl-amidobenzine, traité par 1/2 molécule $SnCl^2$, a fourni : isobutylbenzine, 10gr,5 ; isobutylphénol, 26,5 ; amido-isobutylbenzine, 6.

La diazobenzinimide versée par petites portions dans 5 fois son poids de brome refroidi, se convertit en tribromaniline fusible à 119-120°.

L'o-diazotoluénimide donne dans les mêmes conditions la tribromo-o.-toluidine, fusible à 105-107° ; la p.-diazotoluénimide fournit la tribromo-p.-toluidine, fusible à 112°.

La diazobenzinimide, traitée avec précaution (d'abord à 0° et finalement à 60°) par 4 fois son poids d'acide nitrique d'une densité de 1,435, se transforme en p.-nitrodiazobenzinimide, fusible à 71° ; si l'on emploie un mélange de 2 parties d'acide nitrique et de 1 partie d'acide sulfurique, on obtient encore le même produit, mais avec des rendements un peu plus élevés.

Réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique, la p.-nitrodiazobenzinimide donne de la p.-phénylène-diamine ; traitée en solution alcoolo-ammoniacale par l'hydrogène sulfuré, elle fournit de la p.-nitraniline. AD. F.

Sur l'anhydride acétométanitrobenzoïque ; W. GREENE (*Chem. News*, t. **61**, p. 27). — On peut obtenir facilement l'anhydride acétométanitrobenzoïque par l'action du métanitrobenzoate de sodium sur le chlorure d'acétyle. On extrait le produit par l'éther absolu. Cet anhydride peut aussi s'obtenir par l'action des vapeurs de chlorure d'acétyle sur le métanitrobenzoate d'argent. On extrait ensuite par l'éther absolu, de la même manière.

Il cristallise en aiguilles incolores fondant à 45° et restant en surfusion à une température beaucoup plus faible. Il est insoluble dans l'eau, qui ne le décompose pas quand il est cristallisé, de sorte qu'on peut alors le laver avec des solutions diluées de carbonate de soude et de l'eau. La présence dans l'éther, qui sert à son extraction, soit d'eau, soit d'alcool, amène la décomposition complète de tout l'anhydride. X. R.

Sur la réduction de l'amarine ; G. GROSSMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2298). — La réduction de l'amarine par l'alcool absolu et le sodium donne naissance à un corps de formule $C^{28}H^{24}Az^2$, cristallisant en prismes incolores fondant à 164°.

Ce corps se dédouble par l'ébullition avec les acides étendus en aldéhyde benzoïque et une nouvelle base de formule $C^{14}H^{16}Az^2$, qui n'est autre que la *stilbène-diamine*. Cette dernière se présente sous la forme de lamelles blanches, fondant à 120-121°.

Cette base donne un dérivé diacétylé fondant à 350°, un dérivé dibenzoylé et un dérivé phtalique bien cristallisés. Elle se combine avec l'aldéhyde benzoïque en donnant un corps de formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}Az{=}CH\text{-}C^6H^5 \\ \quad\quad\;\; | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}Az{=}CH\text{-}C^6H^5 \end{array},$$

qui est identique au produit de réduction de l'amarine.

Ditolanazotide (tétraphénylpipérazine).— Si on chauffe au-dessus de 100° la stilbène-diamine et l'aldéhyde benzoïque, il se forme un produit de condensation et la chaîne se ferme. Ce corps fond à 246-247°

$$\begin{array}{ccc} & Az & \\ C^6H^5\text{-}C & & C\text{-}C^6H^5 \\ C^6H^5\text{-}C & & C\text{-}C^6H^5 \\ & Az & \end{array}$$

La stilbène-diamine donne également des produits de condensation avec l'aldéhyde métanitrobenzoïque (fond à 159-161°), l'aldéhyde salicylique (fond à 205°) et l'aldéhyde cuminique (fond à 168°). Son chlorhydrate, soumis à la distillation sèche à feu nu, a fourni une petite quantité d'une base fondant à 230-240°, qui semble identique à la *lophine*. L. BV.

Sur les acides truxilliques isomères; C. LIEBERMANN (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2240). — La cocaïne est accompagnée, dans les plantes qui la produisent, d'un assez grand nombre de produits secondaires. Tandis que la cocaïne est dédoublée en acide benzoïque et en ecgonine, les produits secondaires se dédoublent également en ecgonine, mais ils donnent, au lieu de l'acide benzoïque, les uns de l'acide cinnamique, les autres des acides α et β-isatropiques, d'autres, enfin, des acides de formule $(C^9H^8O^2)^n$, que leur isomérie avec les acides isatropiques avait conduit l'auteur à nommer acides γ, δ et ε-*isatropique*.

En réalité, ces acides possèdent une formule double de celle qui leur avait été primitivement donnée ; ils ont été nettement caractérisés comme des polymères de l'acide cinnamique, en lequel ils se transforment par la distillation sèche. L'auteur leur donne actuellement les noms d'acides α, β et γ-*truxillique*.

Pour établir que ces acides ont bien une formule double, l'auteur a pris leur poids moléculaire par la méthode de Raoult. Les acides truxilliques étant peu solubles, on s'est servi de leurs éthers. On a constaté, d'ailleurs, en saponifiant ces éthers, que l'éthérification n'avait pas altéré les acides.

Les opérations ont porté sur l'*α-truxillate diamylique* de l'alcool amylique de fermentation $C^{18}H^{14}O^{4}(C^{5}H^{11})^{2}$, qui fond à 83°; sur le *β-truxillate diméthylique* $C^{18}H^{14}O^{4}(CH^{3})^{2}$ et sur le *γ-truxillate diméthylique* $C^{8}H^{14}O^{4}(CH^{3})^{2}$.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution alcoolique d'acide *γ-truxillique* (méthode qui a donné les éthers que nous venons de décrire), on obtient un éther acide, l'acide *éthyl-γ-truxillique* $C^{18}H^{4}O^{4}H(C^{2}H^{5})$. — Cet acide fond à 171-172°, et se dissout aisément dans la benzine, ce qui le différencie de l'acide γ-truxillique. Il donne un sel d'argent blanc insoluble dans l'eau.

Les acides truxilliques subissent de curieuses transformations. On peut aisément préparer leurs chlorures et leurs anhydrides; ces derniers prennent naissance quand on chauffe les acides avec l'anhydride acétique en tube scellé. Quand on chauffe, dans ces conditions, l'acide *α-truxillique* à 210°, on obtient l'anhydride, non pas de l'acide α-truxillique, mais de son isomère l'acide γ-truxillique (acide ε-isatropique). Effectivement la saponification de cet anhydride donne des sels de l'acide γ-truxillique; l'anhydride γ-truxillique fond à 191°. On a essayé, en voyant le peu de stabilité de l'anhydride α-truxillique à haute température, de le préparer, à 150°, dans les mêmes conditions; on a obtenu ainsi une masse poisseuse, entièrement soluble dans la benzine (ce qui la différencie de l'acide α-truxillique qui y est insoluble), et donnant, par saponification, l'acide *α-truxillique* pur, fondant à 278°.

L'anhydride β-truxillique ne donne rien de semblable; quand on le chauffe à 260-270°, il brunit et se transforme partiellement en anhydride cinnamique.

Tandis que l'anhydride α-truxillique est instable à haute température, l'acide lui-même est extrêmement stable; on peut le chauffer une demi-heure au-dessus de son point de fusion à 310°, sans l'altérer. Au contraire, l'acide γ-truxillique, dont l'anhydride est si stable, chauffé à 280° pendant quelque temps, se transforme complètement en acide α-truxillique. M. Drory a montré que ses éthers et ses combinaisons avec la pipéridine jouissaient de la même propriété. On peut donc passer à volonté de l'acide α-truxillique à l'acide γ-truxillique, *et vice versa*.

L'acide β-truxillique est aussi stable que son isomère α.

Fusion des acides truxilliques avec la potasse; acide δ-truxillique. — Quand on fond avec la potasse les acides α et γ-truxilliques, ils se décomposent en benzoate et acétate de potassium, en dégageant de l'hydrogène :

$$C^{18}H^{16}O^4 + 4KOH = 2C^7H^5KO^2 + 2C^2H^3KO^2 + 2H^2.$$

L'acide β-truxillique donne un résultat plus intéressant; il se transforme en un isomère différent de ceux qui sont déjà connus, l'acide *δ-truxillique*. Celui-ci, après une cristallisation dans l'eau bouillante, fond à 174°. Son éther méthylique fond à 77°; il forme de belles aiguilles à éclat vitreux; son poids moléculaire, pris par la méthode de Raoult, lui assigne la même formule qu'à ses isomères $C^{18}H^{14}O^4(CH^3)^2$.

Erlenmeyer a signalé (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 150) un éther polymère du cinnamate d'éthyle, qui cause les irisations de ce dernier. Cet éther forme une résine incolore, insoluble dans tous les dissolvants habituels, ce qui a empêché de chercher son poids moléculaire et ce qui le différencie des éthers truxilliques.

Cet éther est très difficile à se procurer; il se forme en très petite quantité dans la distillation de l'éther cinnamique. Un échantillon de cet éther, préparé depuis trois ans et demi, en contenait 7 0/0 de son poids. L'éther *polycinnamique* est extrêmement difficile à saponifier; le meilleur procédé est encore de le chauffer en tube scellé à 200-220° pendant 12 à 14 heures avec de l'acide chlorhydrique fumant. L'acide libre le précipite en flocons mucilagineux, que la dessiccation transforme en une masse cornée; il est probable qu'il contient plus de deux molécules d'acide cinnamique.

L'auteur a entrepris la recherche de la constitution des acides truxilliques. Il n'a eu jusqu'ici de données précises que sur l'*acide β-truxilliquo*. Celui-ci est oxydé par le permanganate de potassium avec formation de benzile et d'acide benzoïque; il contient donc le noyau :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}C\text{-} \\ \quad\quad\ \ | \\ C^6H^5\text{-}C\text{-} \end{array}$$

Aussi l'auteur lui donne comme constitution provisoire :

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO^2H \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\ \ \ | \\ C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CO^2H \end{array}$$

La distillation sèche fournit, outre de l'acide cinnamique, un

hydrocarbure fondant à 124°, de composition $C^{16}H^{16}$. Il est identique avec le *distyrol* de de Miller et fournit un dibromure fondant à 238°. L. BV.

Sur quelques sels et dérivés des acides truxilliques; W. L. DRORY (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2256). — L'auteur décrit :

L'*α-truxillate d'argent* $C^{18}H^{14}O^4Ag^2$;

L'*α-truxillate de baryum* $C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2}{CO^2}>Ba + 8,5H^2O$;

L'*α-truxillate de calcium* $C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2}{CO^2}>Ca + H^2O$;

L'*α-truxillate de sodium* $C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2Na}{CO^2Na} + 10H^2O$;

Le *β-truxillate de baryum* $C^{18}H^{14}O^4Ba + 2H^2O$;

Le *β-truxillate de calcium* $C^{18}H^{14}O^4Ca + 3H^2O$;

Le *β-truxillate de sodium* $C^{18}H^{14}O^4Na^2 + 2H^2O$;

Le *γ-truxillate d'argent* $C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2Ag}{CO^2Ag}$;

Le *γ-truxillate de baryum* $C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO^2}{CO^2}>Ba + 11H^2O$;

Le *γ-truxillate de calcium* $C^{18}H^{14}O^4Ca + 3,5H^2O$; il existe de ce dernier un second hydrate contenant $6,5H^2O$.

Le *γ-truxillate diéthylique* fond à 98°.

Le *chlorure β-truxillique* $C^{18}H^{14}O^2Cl^2$ fond à 96° ; l'*amide α-truxillique*, à 265°. L. BV.

Sur les pipéridides truxilliques et les acides truxilpipéridiques; B. HERSTEIN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2261). — Les acides truxilliques, étant des acides bibasiques, doivent donner avec la pipéridine deux sortes de combinaisons, les unes neutres, les autres acides, selon que 1 ou 2 molécules de pipéridine ont réagi.

γ-Truxilpipéridate de pipéridine. — On traite 1 molécule d'anhydride γ-truxillique par 2 molécules de pipéridine ; il y a addition et formation du composé

$$C^{16}H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH\text{-}AzHC^5H^{10}}{CO\text{-}AzC^5H^{10}}.$$

Ce corps cristallise avec 3 molécules d'eau qu'il perd à 120° ; il fond à 218°.

Acide γ-truxilpipéridique. — Cet acide se forme quand on décompose par l'acide chlorhydrique le sel précédent ; il fond à 261°

et est insoluble dans l'eau. Son éther méthylique fond à 201°. Si l'on essaye de décomposer l'éther γ-truxilpipéridique par l'acide chlorhydrique à 175°, on obtient non pas l'acide γ-truxillique, mais bien l'acide α-truxillique.

Acide α-truxilpipéridique. — Cet acide se forme de la même manière que le précédent avec l'anhydride α-truxillique ; il fond à 250°, et son éther méthylique à 201° ; ce dernier est donc différent de l'éther γ-truxilpipéridique qui, comme lui, donne de l'acide α-truxillique par l'acide chlorhydrique à 175°.

Acide β-truxilpipéridique. — Cet acide fond à 224°.

On obtient aisément les *dipipéridides* des acides truxilliques en traitant les chlorures de ces acides, dissous dans la benzine, par la quantité correspondante de pipéridine.

L'*α-truxilpipéridide* fond à 259° ; le dérivé β, à 180° ; le dérivé γ, à 248° ; l'acide chlorhydrique décompose ce dernier avec formation d'acide α-truxillique.

La *cinnamylpipéridide* fond à 122° ; elle est insoluble dans l'eau froide. L. BV.

Action du sulfure de carbone sur quelques composés azoïques et sur quelques hydrazones ; P. JACOBSON et **V. SCHENKE** (*D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3232). — Dans un mémoire précédent (*Bull.*, t. **49**, p. 1011). l'un des auteurs était arrivé à la conclusion que, malgré son insolubilité dans les alcalis, le benzine-azo-β-naphtol est bien une véritable combinaison azoïque, contrairement à l'opinion émise par Zincke et Bindewald, qui le considéraient comme une hydrazide de la β-naphtoquinone.

Les auteurs ont poursuivi cette étude en examinant l'action du sulfure de carbone sur les dérivés benzine-azoïques de quelques autres phénols, soit sur le benzine-azo-*p.*-crésol, le benzine-azo-*ps.*-cuménol et la benzine-disazo-résorcine symétrique, la constitution de ces composés permettant de prévoir une réaction analogue à celle qu'on obtient avec le benzine-azo-β-naphtol. Le dérivé du cuménol présente avec celui du β-naphtol la même insolubilité dans les alcalis étendus, tandis que les deux autres sont au contraire solubles.

Ces divers composés devraient renfermer le groupe complexe :

$$\begin{array}{l} \diagdown C\text{-}OH \\ \quad \| \\ \diagup C\text{-}Az{=}Az.C^6H^5 \end{array},$$

si la réaction se passait d'une manière normale ; il est cependant

douteux qu'on puisse les considérer comme des combinaisons oxy-azoïques. La ressemblance frappante de leurs propriétés et de celles des hydrazones des orthoquinones, qui doivent renfermer le groupement :

$$\begin{array}{l} \diagdown C=O \\ \;\;| \\ \diagup C=Az.AzH.C^6H^5 \end{array}$$

pourrait faire croire que ces combinaisons sont isomères de position et n'appartiennent pas à des classes différentes de corps, ce qui serait conforme aux vues émises par Zincke et Bindewald.

Il a donc paru intéressant aux auteurs d'étudier aussi l'action du sulfure de carbone sur quelques hydrazones, et ils ont choisi pour cela les hydrazones de la β-naphtoquinone et de la phénanthrène-quinone. Ils ont trouvé que celles-ci se comportaient exactement comme les composés azoïques étudiés, ce qui leur fait admettre que les uns et les autres renferment le même groupement atomique :

$$\begin{array}{l} \;\;| \\ -C-O- \\ \;\;| \\ \;C-Az-Az-C^6H^5 \\ \;\;|\quad\;|\quad\;\;| \end{array}$$

Les réactions ont été faites en chauffant pendant huit heures, en tube scellé, 1 partie du composé azoïque ou de l'hydrazone avec 2 à 3 parties de sulfure de carbone ; la réaction commence vers 190°, et il est avantageux de ne pas porter la température au-dessus de 210° ; avec la benzine-disazorésorcine, la réaction doit se faire à une température inférieure ; elle est complète de 150 à 155°.

Sulfure de carbone et benzine-azo-p.-crésol. — Il se forme dans la réaction du *thio-carbamido-crésol*

$$CH^3-C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}O\\Az\end{array}\right\rangle CSH$$

et du *carbanilamido-crésol*

$$CH^3-C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}O\\Az\end{array}\right\rangle C.AzH.C^6H^5.$$

Le thiocarbamidocrésol cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles incolores, fusibles à 216-217° ; il est soluble dans l'alcool à froid, dans l'acide acétique cristallisable et la benzine à chaud. Les auteurs n'ont pas pu le transformer en disulfure, comme on aurait pu le supposer ; mais ils ont constaté qu'en le laissant digé-

rer pendant plusieurs jours dans une solution alcoolique d'aniline, ou en le chauffant dans les mêmes conditions en tube scellé à 180°, il se transformait en carbanilamidocrésol, ce qui est conforme à la formule de constitution admise.

Le *carbanilamidocrésol*, qui prend naissance dans la réaction du sulfure de carbone sur le composé azoïque, cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles incolores, fusibles à 205-206°, facilement solubles dans l'alcool bouillant, l'acide acétique et la benzine.

Son *picrate* fond à 216-217° et son dérivé *acétylé* cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles brillantes, fusibles vers 86-87°.

Sulfure de carbone et benzine-azo-ps.-cuménol. — On obtient d'une manière analogue :

Thiocarbamidocuménol. — Aiguilles incolores, fusibles à 252-253°, facilement solubles dans l'alcool froid. Ce composé donne, par l'action de l'iode sur son sel de sodium en solution alcoolique, un *disulfure* $(CH^3)^3C^6H{<}{}^{O}_{Az}{\gg}CS.SC{\ll}{}^{O}_{Az}{>}C^6H(CH^3)^3$, cristaux prismatiques, fusibles à 150-151°.

Carbanilamidocuménol. — Il cristallise dans l'alcool étendu en larges aiguilles brillantes et incolores, et dans le chloroforme en prismes, fusibles à 145°. Son *picrate* est en belles aiguilles brillantes, fusibles à 197-198°.

Sulfure de carbone et benzine-disazo-résorcine symétrique. — La réaction est moins nette que dans les deux cas précédents, et les produits obtenus ne présentent aucune tendance à cristalliser. Cependant ils correspondent, d'après les analyses, à la *thiocarbodiamidorésorcine* et à la *carbanildiamidorésorcine*.

La première se présente sous la forme d'une poudre jaunâtre, amorphe, qui commence à noircir vers 250°, pour fondre en se décomposant à 270° ; elle est facilement soluble dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable ; elle donne un disulfure. La seconde, qu'on obtient aussi en chauffant à 180° la thiocarbodiamidorésorcine avec une solution alcoolique d'aniline, est une poudre blanche, amorphe, qui commence à se décomposer partiellement au-dessus de 240° et se décompose totalement au-dessus de 270° en fondant. Elle donne un *picrate* $C^{20}H^{14}Az^4O^2.2(C^6H^3Az^3O^7)$ difficilement soluble dans l'alcool et qui se décompose au-dessus de 240°.

Sulfure de carbone et hydrazone de la β-naphtoquinone. — La réaction se passe exactement comme avec le benzine-azo-β-naphtol. Comme ce dernier donne par réduction de l'α-amido-β-naphtol, tandis que l'hydrazone de la β-naphtoquinone fournit du β-amido-α-

naphtol, les produits de la réaction du sulfure de carbone sur le benzine-azo-naphtol doivent être représentés par les formules :

O CSH Az · et · O C.AzH.C^6H^5 Az

Thiocarbamido-β-naphtol. · Carbanilamido-β-naphtol.

et leurs isomères, obtenus avec l'hydrazone, par :

Az CSH O · et · Az C.AzH.C^6H^5 O

Thiocarbamido-α-naphtol. · Carbanilamido-α-naphtol.

Le *thiocarbamido-α-naphtol* cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles incolores ; il fond en se décomposant vers 259-260° et se dissout facilement dans l'alcool chaud, l'acide acétique et la benzine. Il donne un disulfure difficilement soluble dans l'alcool.

Le *carbanilamido-α-naphtol* cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 232-233°, facilement solubles dans l'acide acétique, l'alcool et la benzine. Son *picrate* fond à 213-214°, son dérivé *acétylé* à 104-105°.

Sulfure de carbone et hydrazone de la phénanthrènequinone.— La réaction se passe de la même manière que les précédentes; il se forme une petite quantité de *thiocarbamidophénanthrol* et du *carbanilamidophénanthrol* en quantité plus considérable. Ce dernier cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles vers 192-193°; il est facilement soluble dans l'alcool et la benzine, plus difficilement soluble dans l'acide acétique cristallisable. Son *picrate* est en cristaux prismatiques, fusibles à 235-236° et son dérivé *acétylé* en lamelles incolores fusibles à 163-164°. F. R.

Action du sulfure de carbone sur le menthol et le bornéol; E. BAMBERGER et **W. LODTER** (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 213). — La ressemblance qui paraît exister dans les propriétés de l'hydronaphtol ac. et celles des menthol et bornéol (*D. ch. G.*, t. **23**, p, 197), a engagé les auteurs à étudier l'action du sulfure de carbone sur ces alcools. Ils ont trouvé que la réaction est complètement analogue, et ils décrivent les acides xanthogéniques ainsi obtenus :

Acide menthyl-xanthogénique $CS{<}^{OC^{10}H^{19}}_{SH}$. — On dissout 2 grammes de menthol dans de l'éther absolu et on fait digérer au

bain-marie avec 0gr,4 de sodium jusqu'à dissolution; on sépare le sodium non attaqué, puis on y ajoute, en refroidissant, du sulfure de carbone; au bout de deux heures, on distille l'éther et le sulfure de carbone incomplètement et on reprend le résidu par l'eau, qui dissout le xanthogénate, tandis que le menthol non attaqué reste en solution dans l'éther. En ajoutant à la solution aqueuse du sulfate de cuivre, on obtient le sel de cuivre $CS{<}^{OC^{10}H^{19}}_{SCu}$, qui a été soumis à l'analyse.

L'acide libre se présente sous la forme d'une huile qui se décompose d'elle-même en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

Acide bornylxanthogénique $CS{<}^{O(C^{10}H^{17})}_{SH}$. — Il a été préparé de la même manière que le précédent. Son *sel de cuivre* $CS{<}^{OC^{10}H^{17}}_{SCu}$ est une poudre cristalline lourde, de couleur jaune d'œuf. F. H.

Sur l'acide camphorique; E. BAMBERGER (*D. ch. G.*, 1890, t. **23**, p. 218). — L'auteur a examiné, dans le but de déterminer si l'acide camphorique renfermait dans sa constitution une double liaison, s'il était susceptible de se combiner au brome. On sait que V. Meyer a constaté depuis longtemps (*Bull.* t. **14**, p. 61) l'indifférence de cet acide envers l'hydrogène naissant.

Il a donc chauffé pendant plusieurs heures, d'abord à 100°, puis à 120°, l'acide camphorique avec une solution saturée à 0° d'acide bromhydrique dans l'acide acétique cristallisable, sans pouvoir constater la formation d'un produit d'addition.

Si l'acide camphorique renfermait une liaison éthylénique, il devrait s'attaquer facilement par le permanganate de potassium; or, d'après l'auteur, cet acide, chauffé pendant deux jours à l'ébullition avec le double de son poids d'oxydant, n'est pas attaqué.

Il en conclut que la formule de constitution de l'acide camphorique doit être :

```
      C.C³H⁷
H²C         COOH
H²C         COOH
      C.CH³
```

soit celle d'un dérivé tétraméthylénique, correspondant pour le camphre lui-même à la formule :

```
      CC³H⁷
H²C         CH²
H²C         CO
      CCH³
```

F. R.

Sur les acides α-naphtylamine- et α-naphtol-ε-disulfonés ; A. BERNTHSEN (*D. ch. G.*, 1889, t. 22, p. 3327). — L'*acide α-naphtylamine-ε-disulfoné*, dont la préparation a fait l'objet de plusieurs brevets, s'obtient spécialement à l'état de pureté en suivant le procédé indiqué dans le brevet de la Badische Anilin und Sodafabrik du 9 avril 1889.

Sel acide de sodium $C^{10}H^{5}(AzH^{2})(SO^{3}Na)(SO^{3}H) + 2H^{2}O$. — Il cristallise dans l'eau en longues aiguilles ou en prismes minces, peu solubles dans l'eau froide.

Sel neutre. — Il est très facilement soluble dans l'eau et cristallise de la même manière que le précédent avec 6 aq.

Sel neutre de baryum. — Il cristallise sous deux formes, en aiguilles jaune pâle renfermant 3 aq. ou en aiguilles brillantes, incolores, renfermant 4 aq. Il est facilement soluble dans l'eau bouillante.

Sel acide. — Aiguilles microscopiques, peu solubles dans l'eau, renfermant 2,5 aq.

L'acide libre se présente sous la forme d'écailles à aspect gras renfermant 3 aq. ; il est très facilement soluble dans l'eau chaude, moins soluble dans l'eau froide ; son *dérivé diazoïque* est facilement soluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe la combinaison diazoïque de cet acide avec de l'eau renfermant de l'acide sulfurique, il se forme, suivant la méthode qu'on emploie pour traiter le produit de la réaction, deux combinaisons complètement différentes l'une de l'autre, avec un acide *naphtol-ε-disulfoné* ou une *sultone* (1).

L'*acide naphtol-ε-disulfoné* se retire du produit de la réaction en le traitant par la chaux, filtrant et transformant le sel de calcium, qui passe dans les eaux, en sel neutre de sodium, qui se dépose par évaporation de sa solution en longs prismes incolores renfermant 6 aq. (brevet allemand n° 45776).

Ce sel, très facilement soluble dans l'eau à la température ordinaire, est précipité de ses solutions concentrées par le sel marin. Sa solution aqueuse est colorée en bleu foncé par le perchlorure de fer ; l'acide nitrique l'oxyde énergiquement, sans

(1) Cette dénomination due à Erdmann a été donnée, par analogie au mot *lactone*, aux combinaisons renfermant un groupe SO^2 — O en position péri

SO^2 — O

donner lieu à la formation d'une combinaison analogue au jaune de naphtol.

L'acide en question fournit avec les composés diazoïques des matières colorantes, qui se distinguent par la pureté de leurs nuances.

Acide naphtosultone-sulfoné (ou zeta-naphtoldisulfoné). — On l'obtient en chauffant avec de l'eau et de l'acide sulfurique l'acide diazo-naphtalinedisulfoné tant qu'il se dégage de l'azote, et refroidissant rapidement la solution sans y ajouter de chaux. Il se dépose une bouillie cristalline de longues aiguilles d'un acide complètement différent du précédent.

Son *sel de sodium* $C^{10}H^5SO^3(SO^3Na) + 3$ aq. perd à 110° l'eau de cristallisation et doit être considéré comme l'anhydride interne du sel de sodium de l'acide naphtoldisulfoné

$$C^{10}H^5(OH)(SO^3H)(SO^3Na) = C^{10}H^5{}^{O}_{SO^2}(SO^3Na) + H^2O.$$

Cette combinaison, dont la formation a été observée en décembre 1888, avait été considérée comme un nouvel acide naphtoldisulfoné et désignée dans une demande de brevet de la B. A. S. F. sous le nom d'acide zeta-naphtoldisulfoné.

Ce même acide a été obtenu par Ewer et Pick (demande du brevet E. 2318 du 28 janvier 1889) au moyen de leur acide naphtylamine-α-β-disulfoné et désigné par le nom d'acide β-naphtol-α-β-disulfoné.

Pour plus de clarté et en tenant compte de ses rapports avec l'acide α-naphtol-ε-disulfoné, l'auteur propose de le désigner par *acide naphtosultonesulfoné-ε*. Cet acide est très difficilement soluble dans l'eau froide, plus facilement soluble dans l'eau bouillante; il cristallise en longues aiguilles incolores. Une solution aqueuse à 1 0/0 est déjà précipitée par le sel marin, ce qui le distingue de l'acide naphtoldisulfoné-ε ; le perchlorure de fer ne colore pas sa solution ; l'acide nitrique concentré est presque sans action par une courte ébullition. Il cristallise en aiguilles soyeuses fusibles à 241°. Il se transforme par l'action des alcalis ou des carbonates alcalins, assez rapidement à froid et immédiatement à chaud, en acide naphtoldisulfoné-ε en s'emparant d'eau.

Par l'action de l'ammoniaque, il donne l'*acide naphtolsulfamidesulfoné-ε*, dont le *sel de sodium* $C^{10}H^8AzS^2O^6Na + H^2O$ est assez soluble dans l'eau froide, facilement soluble dans l'eau chaude, et cristallise très bien.

Sel d'ammonium et de sodium $C^{10}H^8AzS^2O^6Na.AzH^3+H^2O$. — Cristaux compacts, très facilement solubles dans l'eau.

Sel de baryum $(C^{10}H^8AzS^2O^6)^2Ba + 5$ aq. — Peu soluble dans dans l'eau.

L'acide libre cristallise en aiguilles dures ou en longs prismes, assez facilement solubles dans l'eau froide.

L'auteur attribue les formules de constitution suivantes aux acides naphtol-ε-disulfoné et naphtosultone-sulfoné-ε.

SO^3H OH — SO^3H — et — SO^2—O — SO^3H

L'acide naphtolsulfamide-sulfoné, qui se forme par addition directe d'ammoniaque au second de ces acides, serait représenté par

H^2AzSO^2 OH — SO^3H

Ses propriétés confirment cette formule, en ce sens que, par une ébullition de plusieurs heures avec de l'eau, l'ammoniaque peut être éliminée, et il se forme de nouveau l'acide naphtol-disulfoné ou, suivant les conditions, la sultone. F. R.

Mode de combinaison de l'α-β-dinaphtylamine avec la diazobenzine; P. MATTHES (*D. ch. G.*, 1889, t. **22**, p. 3344). — L'auteur, dans le but de déterminer la constitution des bases *azammoniums* qui prennent naissance par oxydation des combinaisons azoïques, a étudié les isomères suivants :

1° Benzine-azo-β-naphtyltolylamine et toluène-azo-β-naphtylphénylamine ;

2° Benzine-azo-ββ-dinaphtylamine et β-naphtaline-azo-β-naphtylphénylamine ;

3° α-Naphtaline-azo-β-naphtylphénylamine et benzine-azo-α-β-dinaphtylamine.

Tandis que tous les autres composés azoïques ci-dessus cristallisent facilement et sont rouges, même lorsqu'on n'a pas eu soin de saturer l'excès d'acide minéral employé dans la réaction par de l'acétate de sodium, le dernier de ces composés se comporte d'une manière tout à fait différente. Il se dépose à l'état de sel violet et

ne devient rouge que par un traitement à l'ammoniaque ; en outre, il fournit à l'oxydation un très mauvais rendement, contrairement aux autres composés.

L'auteur a recherché, d'après les conseils de M. O. Witt, si ces différences ne proviendraient pas de la présence du noyau α dans la dinaphtylamine.

Il a constaté que lorsqu'on introduit une solution de diazobenzine dans une solution d'α-β-dinaphtylamine dans l'acétone, en présence d'acétate de sodium et à froid, il se forme le composé azoïque

AzC^6H^5
||
Az
AzH

dans lequel le groupe diazoïque occupe la position ortho libre du noyau β de la naphtaline, tandis que lorsqu'on chauffe à 40-50°, en présence d'acide chlorhydrique, il se forme, en outre, un composé renfermant le groupe diazoïque dans l'autre noyau α de la naphtaline

$Az{=}AzC^6H^5$
—AzH—

et le composé diazoïque renfermant un groupe azoïque dans le noyau β et un second groupe dans le noyau α de la seconde molécule de naphtaline.

Ce dernier composé, beaucoup moins soluble dans l'alcool que les précédents, est facile à isoler ; il cristallise dans la benzine en longues aiguilles violettes, fusibles à 238°, et peut s'obtenir aussi en traitant les deux combinaisons monoazoïques ci-dessus par la diazobenzine. Lorsqu'on le fait bouillir longtemps avec de l'acide acétique cristallisable, il se forme un corps jaune-brun, très difficilement soluble, fusible à 287°, et qui donne par réduction une matière colorante de la classe des eurhodines. On doit donc considérer ce composé comme une naphtazine, dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe $Az{=}Az.C^6H^5$, et comme la formation d'une azine ne peut avoir lieu que par élimination du noyau benzénique du reste diazoïque situé dans le noyau β, l'azo-

zine en question doit avoir la formule de constitution :

$Az{=}AzC^6H^5$

Az
Az

La séparation des deux *composés monoazoïques* dont il a été question précédemment présente quelques difficultés ; on l'opère cependant en mettant à profit le fait que le composé β, traité en solution acétique par les acides minéraux, se transforme en azine insoluble dans l'alcool, tandis que le dérivé α ne donne qu'un sel soluble dans l'alcool. D'autre part, le dérivé β étant moins soluble dans l'alcool que le dérivé α, on l'obtient à l'état de pureté après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Dérivé α. — Il cristallise en prismes courts, durs, rouge-jaune, fusibles à 137°.

Dérivé β. — Il cristallise en longues aiguilles rouge intense, fusibles à 167°.

Il résulte de ces recherches que dans la préparation des dérivés azoïques, au moyen de la dinaphtylamine, la présence d'un noyau α dans cette dernière permet, suivant les conditions, l'introduction d'un groupe azoïque dans le noyau α. F. R.

Sur quelques dérivés de l'acide nitronaphtalique; F. KEHRMANN et O. WEICHARDT [*Journ. f. prakt. Chem.*, (2) t. **40**, p. 179-188]. — β-*Oxy*-α-*nitronaphtoquinone*

O
AzO^2
OH
O

Ce corps, obtenu par Diehl et Merz en 1878, peut être préparé par l'action du nitrite de sodium sur la dichloronaphtoquinone correspondante. Le sel de sodium $C^{10}H^4O^2(AzO^2)ONa + H^2O$ cristallise en longues aiguilles cuivrées ; le sel d'ammonium se présente en prismes d'un jaune d'or renfermant $C^{10}H^4O^2(AzO^2)OAzH^4$.

Tri-oxy-β-naphtylamine

OH
AzH^2
OH
OH

Le sel de sodium de la β-oxy-α-nitronaphtoquinone est chauffé au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, du chlorure stanneux et un peu de zinc métallique ; la liqueur, filtrée et saturée de gaz chlorhydrique après refroidissement, laisse déposer de grandes aiguilles clinorhombiques, répondant à la formule $C^{10}H^4(OH)^3AzH^2.HCl$. La base libre est une masse cristalline d'un blanc grisâtre; elle s'oxyde rapidement à l'air en se transformant en amido-oxy-naphtoquinone.

Le *dérivé tétracétylé* $C^{10}H^4(OC^2H^3O)^3AzH.C^2H^3O$ forme des cristaux blancs fusibles à 145°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le chloroforme.

L'*acétamido-oxynaphtoquinone* $C^{10}H^4O^2(AzH.C^2H^3O)OH$ prend naissance par l'action prolongée à froid de la potasse concentrée sur le dérivé tétracétylé précédent ; elle cristallise dans l'acide acétique en aiguilles jaunes, fusibles à 219-220°, solubles en rouge dans les alcalis, avec formation de sels que l'alcool précipite de ces solutions sous la forme de cristaux rouges.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est sans action sur l'acétamido-oxynaphtoquinone ; si l'on évapore en présence d'un excès d'alcali, on obtient une solution d'un jaune verdâtre, d'où les acides précipitent la *monoxime* $C^{10}H^4O.(Az.OH)(AzH.C^2H^3O)OH$, en aiguilles brillantes d'un jaune d'or. Ce corps se décompose à 190-200°.

L'*amido-oxynaphtoquinone-oxime* $C^{10}H^4O.(AzOH)(AzH^2)OH$ prend naissance par l'action de l'hydroxylamine sur une solution alcaline d'amido-oxynaphtoquinone : en neutralisant le produit de la réaction par l'acide acétique dilué, on l'obtient sous la forme d'un précipité floconneux d'un jaune verdâtre clair, soluble en violet dans les alcalis faibles, en rouge dans un excès d'alcali.

Traitée à froid par une solution chlorhydrique de chlorure stanneux, cette oxime se dissout en un liquide incolore, d'où un excès d'acide chlorhydrique fumant précipite des aiguilles blanches, répondant à la formule $C^{10}H^4(OH)^2(AzH^2.HCl)^2$, et constituant par conséquent le chlorhydrate de la *diamido-naphto-résorcine*

AzH²
OH
AzH²
OH

La base elle-même se colore à l'air en rouge-cerise ; soumise à l'ébullition en solution alcaline, elle se colore en bleu en per-

dant de l'ammoniaque, et se convertit en amido-oxynaphtoquinone. AD. F.

Sur le β-tétrahydronaphtol ac. ; E. BAMBERGER et W. LODTER (*D. ch. G.*, (1890) t. 23, p. 197 ; voir *Bull.*, 3e sér. t. 2, p. 430, 441 et articles précédents). — L'α-naphtol s'empare par hydrogénation dans les conditions habituelles (sodium et alcool amylique) de 4 atomes d'hydrogène qui se placent dans le noyau ne renfermant pas le groupe hydroxyle, pour donner un *α-tétrahydronaphtol ar :*

H^2 OH
H^2
H^2
H^2

possédant tous les caractères d'un phénol, tandis que le β-naphtol, dans les mêmes conditions, fournit les modifications ar : et ac : du β-tétrahydronaphtol :

H^2 OH H^2 H^2 H^2 — Ar.

et

H^2 OH.H H^2 H^2 — Ac.

Les différences de caractère des composés ar : et ac : observées dans les produits dérivés des naphtols confirment toutes les observations qui ont été faites précédemment sur les dérivés des naphtylamines ; les propriétés des naphtols sont modifiées ou non suivant le cas, par l'hydrogénation, en vertu des mêmes lois que celles des bases, dont il a été question à plusieurs reprises dans les mémoires précédents.

Le tétrahydro-α-naphtol ac : n'a pas pu être préparé jusqu'ici, mais il est hors de doute qu'il se comporterait d'une manière générale comme le dérivé β. Après une digression, pour laquelle nous renvoyons le lecteur au mémoire original, démontrant que les propriétés générales de l'hydronaphtol ac : le font rentrer dans la même classe de composés que le bornéol et le menthol, les auteurs passent à la description du *tétrahydro-β-naphtol ac :* et de ses dérivés.

Dans une solution bouillante de 10 grammes de β-naphtol dans 200 grammes d'alcool amylique on introduit, par portions de 4 à

5 grammes, 20 grammes de sodium et on maintient l'ébullition jusqu'à ce que tout le sodium soit dissous ; on coule le produit de la réaction dans l'eau, on le lave plusieurs fois avec de la lessive de soude, puis avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique. La couche amylique est ensuite distillée ; aussitôt que la température atteint 150 à 160°, on continue la distillation dans le vide en fractionnant.

La portion qui passe de 150 à 205° renferme l'hydronaphtol ac : ainsi qu'une certaine quantité de son isomère ar : et de β-naphtol; on élimine ces deux derniers par un traitement à la lessive de soude ; la partie insoluble renferme le dérivé ac : qu'on purifie complètement en distillant avec la vapeur d'eau en présence de lessive de soude à 15 0/0 ; lorsque le produit de la distillation se dissout clair dans les alcalis, on interrompt l'opération, et comme le produit obtenu renferme encore une petite quantité de dérivé ar : on l'en débarrasse en le traitant en présence de carbonate de sodium par l'acide diazobenzine-p.-sulfoné, qui transforme ce dernier en matière colorante, tandis que le dérivé ac : reste intact.

150 grammes de β-naphtol donnent 45 grammes de tétrahydro-β-naphtol ac : chimiquement pur. Il se présente sous la forme d'une huile complètement incolore, très visqueuse, distillant à 264° sous 716 millimètres de pression, très peu soluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme. Il est complètement insoluble dans les alcalis.

β-Tétrahydronaphtylcarbonate de sodium ac : $C^{10}H^{11}O.COONa$. — On introduit du sodium dans une solution éthérée, bien desséchée d'hydronaphtol, puis, lorsque le dégagement d'hydrogène est devenu faible, on sépare le sodium non attaqué et on fait passer un courant d'acide carbonique en refroidissant dans le sel de sodium maintenu en suspension.

Éther acétylique $CH^3COO(C^{10}H^{11})$. — Obtenu en chauffant en tube scellé à 140-150°, pendant quelques heures, l'hydronaphtol avec trois à quatre fois son poids d'acide acétique cristallisable, il se présente sous la forme d'une huile visqueuse à odeur de fruits, distillant à 169° sous 34 millimètres de pression.

Éther benzoylique $C^6H^5COO(C^{10}H^{11})$. — Huile visqueuse, distillant à 254-255° sous 40 millimètres de pression, cristallisant en lamelles fusibles à 62-63°.

Ces deux éthers, chauffés à leur point d'ébullition sous la pression atmosphérique se décomposent en dihydrure de naphtaline et acides acétique ou benzoïque.

Chlorure de β-tétrahydronaphtol ac : $C^{10}H^{11}Cl$. — Il se forme très facilement en chauffant simplement au bain-marie l'hydronaphtol avec de l'acide chlorhydrique concentré en grand excès. Ce composé n'a pas pu être obtenu pur, car il a une grande tendance à se décomposer en acide chlorhydrique et dihydrure de naphtaline.

Uréthane $AzH.C^6H^5.COO(C^{10}H^{11})$. — Aiguilles fusibles à 98°5, solubles dans l'éther, la benzine et le chloroforme. Elle se forme à la température ordinaire par l'action de 1 gr, 6 de cyanate de phényle sur 2 grammes d'hydronaphtol.

Acide β-tétrahydronaphtylxanthogénique ac : $(OC^{10}H^{11})CS.SH$. — Il prend très facilement naissance par l'action du sulfure de carbone sur le sel de sodium du β-hydronaphtol ac. On l'obtient à l'état de sel de sodium sous la forme d'un précipité volumineux, jaune d'ocre.

Lorsqu'on chauffe le β-hydronaphtol avec de la potasse caustique solide, l'huile se trouble et se sépare par le repos en deux couches dont la supérieure renferme du dihydrure de naphtaline, tandis que la couche inférieure est constituée par une lessive de potasse. La décomposition de l'hydronaphtol a lieu en vertu de l'équation :

$$C^{10}H^{11}(OH) = C^{10}H^{10} + H^2O.$$

Il est à remarquer que cette transformation ne s'opère pas si l'on fait bouillir l'hydronaphtol avec une solution aqueuse ou alcoolique de potasse.

Les auteurs n'ont pas terminé leurs recherches sur les produits d'oxydation de l'hydronaphtol ; mais ils ont déjà observé que ni lui ni son éther ne fixe de brome, ce qui est conforme à la formule donnée au début. F. R.

Sur l'α-tétrahydronaphtol ar ; E. BAMBERGER et F. BORDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 215). — L'hydrogénation directe de l'α-naphtol a été opérée dans les conditions absolument semblables à celles qui ont déjà été décrites au sujet de l'α-naphtylamine (*Bull.*, t. **50**, p. 577) ; il se forme un seul produit, le dérivé ar, renfermant les quatre atomes d'hydrogène additionnés dans le noyau non hydroxylé

H^2 OH
H^2
H^2
H^2

Il est identique au tétrahydronaphtol déjà décrit par Bamberger

et Althausse (*Bull.*, t. **50**, p. 578), qui l'avaient obtenu par décomposition du dérivé diazoïque de la tétrahydro-α-naphtylamine ar.

Les auteurs ont préparé les dérivés suivants :

Phénylazo-ar-α-tétrahydronaphtol $C^6H^5Az^2C^{10}H^{10}(OH)$. — Il se forme par l'action du chlorure de diazobenzine sur une solution alcaline de l'hydronaphtol et cristallise dans l'alcool bouillant en lamelles vert-scarabée, insolubles dans l'eau, très facilement soluble dans le chloroforme.

Son dérivé *sulfoné* $C^6H^4SO^3H.Az^2.C^{10}H^{10}(OH)$, obtenu en partant de l'acide sulfanilique diazoté, est précipité de sa solution alcaline par les acides minéraux en flocons rouge-écarlate.

Éther éthylique $C^{10}H^{11}.OC^2H^5$. — On l'obtient en faisant bouillir une solution alcoolique d'hydronaphtol avec de l'iodure d'éthyle, en présence de potasse caustique, sous forme d'une huile lourde, visqueuse, douée d'une odeur agréable et distillant à 259° sous 705 millimètres de pression. Il se forme aussi par l'action du sodium sur l'éther éthylique de l'α-naphtol, en solution bouillante dans l'alcool amylique. F. R.

Sur les pipérazines; C.-A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1774); 2e mémoire (*Bull.*, t. **50**, p. 408). — Dans son premier mémoire sur les pipérazines oxygénées, l'auteur a obtenu un acide auquel il a donné pour constitution

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases}HOH\text{-}CO\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{———}CO\end{cases}Az\text{-}C^6H^5.$$

Cet acide se dédouble en donnant une dicétopipérazine

$$\text{(I)}\qquad C^6H^5\text{-}Az\begin{cases}CO\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CO\end{cases}Az\text{-}C^6H^5.$$

M. Rebuffat (*Gazz. chim. ital.*, t. **17**, p. 231) a annoncé avoir, par un autre procédé, reproduit le même corps; de plus, MM. Widman et Abenius (*Bull.*, t. **50**, p. 408) ont également prétendu l'avoir obtenu; l'auteur affirme que ces trois corps sont différents.

L'acide de Rebuffat possède comme constitution

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases}CH^2\text{-}COOH \\ CH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}C^6H^5\end{cases}$$

et donne par perte d'eau une seconde dicétopipérazine

$$\text{(II)}\qquad C^6H^5\text{-}Az\begin{cases}CH^2\text{-}CO \\ CH^2\text{-}CO\end{cases}Az\text{-}C^6H^5.$$

L'auteur l'établit par des différences de point de fusion.

Quant à l'acide d'Abenius et Widman, il se dédouble par la potasse en phénylglycocolle et a pour constitution :

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}COOH\\ CO\text{——}CH^2\end{array}\right\rangle AzH\text{-}C^6H^5.$$

Il donne également par déshydratation la dicétopipérazine.

S'appuyant sur la nomenclature de Widman, l'auteur donne aux deux dikétopipérazines les noms suivants :

I.

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CO\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CO\end{array}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5,$$

Diphényl-αγ-diacipipérazine.

II.

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}CO\\ CH^2\text{-}CO\end{array}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5.$$

Diphényl-αδ-diacipipérazine.

Il peut encore exister une troisième diphényldiacipipérazine isomère :

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CO\text{——}CO\\ CH^2\text{-}CH^2\end{array}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5.$$

Diphényl-αβ-diacipipérazine.

L. BV.

Sur les piazines hydrogénées de la série aromatique ; C.-A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, **22**, p. 1777). — La plus simple des pipérazines est la spermine de Ladenburg (1).

$$AzH\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CH^2\end{array}\right\rangle AzH.$$

Son dérivé diphénylique

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CH^2\end{array}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5,$$

a été obtenu, dès 1859, par A.-W. Hofmann, et plus tard reproduit par Morley (*D. ch. G.*, t. **12**, p. 1796) ; mais ces deux auteurs n'en ont obtenu que de faibles quantités par suite de la faiblesse du rendement.

L'auteur a réussi à obtenir ce composé dans d'excellentes conditions. La réaction est la suivante :

$$C^6H^5\text{-}AzH^2 + \begin{array}{l}Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br\\ Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Br\end{array} + H^2Az\text{-}C^6H^5 = C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{array}{l}CH^2\text{-}CH^2\\ CH^2\text{-}CH^2\end{array}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5 + 2HBr.$$

Au lieu de saturer l'acide bromhydrique qui prend naissance, en employant un excès d'aniline, il mette les deux produits en

(1) C'est la diéthylènediamine, découverte par S. Cloez et dont la formule exacte a été donnée par Hofmann. (*N. de la R.*)

quantité théorique et ajoute au mélange la quantité de carbonate ou d'acétate de sodium calculée pour le saturer complètement. Le mélange est chauffé au bain d'huile entre 120 et 160° au réfrigérant ascendant ; on reprend ensuite la masse par l'eau, et l'on n'a plus qu'à faire cristalliser le produit dans l'alcool ou le chloroforme.

La diphénylpipérazine fond à 163°,5.

Il se fait en même temps une très faible quantité d'un produit basique fondant à 122-123°, mais pas trace de *diphényléthylènediamine* $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5$.

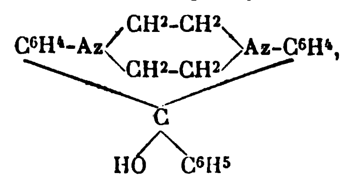
Morley avait déjà obtenu, par l'action de l'acide nitreux sur la diphénylpipérazine, un dérivé paradinitrosé que la réduction transforme en dérivé paradiamidé

$$AzH^2\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{matrix}\diagup CH^2\text{-}CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2\text{-}CH^2 \diagup\end{matrix}Az\text{-}C^6H^4\text{-}AzH^2.$$

La *diphénylpipérazine* se combine aisément aux acides diazosulfonés en donnant des combinaisons azoïques. Elle donne avec deux molécules de sulfanilate de sodium une poudre jaune, moins soluble que l'hélianthine ; elle donne également avec l'α-naphtylaminesulfonate de sodium un dérivé *tétrazoïque* analogue au rouge de Bordeaux.

La *paradiamidodiphénylpipérazine* (fondant à 221°), peut également être diazotée ; ses dérivés diazoïques se combinent avec les naphtylamine- et naphtolsulfonates en donnant des matières colorantes qui teignent le coton sans mordant.

Enfin la dinitrosodiphénylpipérazine est transformée par le phénylchloroforme en un dérivé du triphénylméthane



possédant une leucobase et donnant avec les acides un vert analogue au vert malachite.

L'auteur a préparé, par le même procédé, les homologues supérieurs de la diphénylpipérazine.

Diorthotolylpipérazine. — Fond à 174° ; elle a déjà été obtenue par Mauthner et Suida (*Mon. f. Ch.*, t. 7, p. 233).

Diparatolylpipérazine. — Fond à 187-188° ; elle a déjà été obtenue par Würtz à l'aide de la toluidine et de la monochlorhydrine du glycol, et par Demôle par distillation de l'*oxéthènetoluidine*.

Di-α-naphtylpipérazine. — Fond à 285°.

Diparaméthoxyphénylpipérazine. — Cette base, obtenue en partant de la para-anisidine, fond à 233°.

Diparéthoxyphénylpipérazine. — Cette base a été préparée à l'aide de la paraphénétidine et fond à 218°. L. BV.

Sur les monoacipipérazines; C.-A. BISCHOFF et O. NASTVOGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1783). — On obtient la *diphénylmonoacipipérazine* par l'action de l'acide monochloracétique sur l'éthylènediphényldiamine

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}C^6H^5 + Cl\text{-}CH^2\text{-}COOH = C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\\ CH^2\text{—}CO\end{matrix}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5 + HCl + H^2O.$$

On facilite la réaction en ajoutant de l'acétate de sodium fondu; on chauffe alors le mélange au bain-marie.

La *diphénylmonoacipipérazine* fond à 148°; elle est très peu soluble dans l'éther; son meilleur dissolvant est l'acide acétique.

Il se forme en même temps un produit qui semble être l'*acétyléthylènediphényldiamine* (fondant à 128°)

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CO\text{—}CH^3\\ CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right. \!\!\!\!\!\!\nearrow AzH\text{-}C^6H^5.$$

Dans le but de se rendre compte de sa formation, on a traité par l'anhydride acétique l'éthylènediphényldiamine; on a obtenu :

1° La même *monacétyléthylènediphényldiamine*, fondant à 128°;

2° De l'acétanilide;

3° De la diphénylpipérazine;

4° Un produit cristallisé, fondant à 158°, qui est la *diacétyléthylènediphényldiamine*.

Un procédé analogue permet de préparer la *diparatolylmonoacipipérazine*, fondant à 168°,5. L. BV.

Sur les αγ-diacipipérazines; C.-A. BISCHOFF et O. NASTVOGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1786). — Abenius et Widman ont démontré (*Journ. prakt. Ch.*, t. **38**, p. 303) que l'anhydride du phénylglycocolle de P.-J. Meyer $C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ (P.-J. Meyer, *Bull.*, t. **30**, p. 563) était identique au produit obtenu par eux au moyen de la bromacétanilide et du chloracétylphénylglycocolle, et qui a pour constitution :

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\\ CO\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5.$$

L'auteur a réussi à obtenir ce corps et ses homologues par la distillation sèche des glycocolles correspondants

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{matrix}H \\ CH^2\text{-}COOH\end{matrix} + \begin{matrix}OH\text{-}CO\text{-}CH^2 \\ H\end{matrix}Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3 = 2H^2O + CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{matrix}CO\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{-}CO\end{matrix}Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3$$

L'*orthoditolyl-αγ-diacipipérazine* ainsi obtenue fond à 160°; elle est insoluble dans presque tous les dissolvants ; elle se dissout aisément dans l'acétone et l'acide acétique.

L'auteur a réalisé la synthèse du *paréthoxyphénylglycocolle* au moyen de la phénétidine et de l'acide monochloracétique ; après cristallisation dans l'eau bouillante, ce corps fond à 163°.

Sa distillation produit :

1° La *paréthoxyméthylaniline* $C^2H^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}AzH\text{-}CH^3$;

2° La *diparéthoxyphényl-αγ-diacipipérazine*, qui fond à 265 ;

3° La *glycocolyldiéthoxyanilide ;*

4° Un acide ayant sans doute pour constitution :

$$C^2H^5\text{-}O\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{matrix}CH^2\text{-}COOH \\ CH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}C^6H^4\text{-}OC^2H^5\end{matrix}.$$

L. BV.

Sur les homologues de la diphényl-αγ-diacipipérazine ; A. NASTVOGEL (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1792). — Volhard a indiqué un procédé pour obtenir des acides gras α-bromés ; l'aniline les transforme en acides α-anilidés.

Ether α-anilidopropionique $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{CH}\text{-}COOC^2H^5$. — On obtient ce produit, en rendement pour ainsi dire quantitatif, en traitant l'éther α-bromopropionique par l'aniline. C'est une huile jaune bouillant sans décomposition à 272° sous une pression de 757 millimètres.

Quand on chauffe cet éther avec un excès d'aniline, on obtient une anilide cristallisée fondant à 126°.

Diphényl-αγ-diméthyl-βδ-diacipipérazine. — L'éther amidopropionique se transforme aisément en acide par la saponification; celui-ci, chauffé, se décompose en donnant un peu de cette pipérazine :

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{matrix}\overset{\displaystyle CH^3}{CH}\text{-}CO \\ CO\text{-}\underset{\displaystyle CH^3}{CH}\end{matrix}Az\text{-}C^6H^5.$$

Ce corps fond à 180-181°. On l'obtient beaucoup plus aisément en décomposant l'acide en question par la quantité correspondante d'anhydride acétique.

Ether α-anilidobutyrique. — Ce corps, qui a déjà été obtenu par M. Duvillier (*Ann. Chim. Phys.*, 5e série, t. **20**, p. 203) fond à 139-140°.

Diphényl-αγ-diéthyl-βδ-diacipipérazine

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} CH(C^2H^5)\text{-}CO \\ CO\text{-}CH(C^2H^5) \end{cases}Az\text{-}C^6H^5.$$

Ce corps cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 260°. L. BV.

Sur la diphényl-αγ-diacipipérazine et la diphényl-αδ-diacipipérazine ; A. HAUSDÖRFER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1795). — Quand on fait réagir 2 molécules d'aniline sur 1 molécule d'acide monochloracétique, à la température du bain d'eau salée, il se forme, au bout de trois heures, un culot de cristaux, qu'on purifie par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient ainsi une grande quantité de phénylglycocolle et un peu d'acide *phénylimidodiacétique* $C^6H^5\text{-}Az<\begin{matrix}CH^2COOH\\CH^2COOH\end{matrix}$, qui fond à 150-155°.

Il reste une résine insoluble dans l'eau, qu'on fait digérer avec l'ammoniaque ; il s'y dissout un acide qui, à l'état de pureté, fond à 211-213° et a pour constitution :

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} H \quad OH\text{-}CO\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{———}CO \end{cases}Az\text{-}C^6H^5.$$

Cet acide a déjà été décrit par Rebuffat, qui lui donnait un point de fusion plus bas.

Le résidu, insoluble dans l'ammoniaque, est traité par la benzine bouillante, qui lui enlève l'anilide du phénylglycocolle

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}C^6H^5,$$

qui fond à 111° ; ce qui est insoluble dans la benzine peut cristalliser dans l'alcool absolu et constitue la *diphényl-αγ-diacipipérazine* de P.-J. Meyer, fondant à 263°.

En faisant réagir molécules égales d'aniline et d'acide mono-

chloracétique, en présence d'acétate de sodium, on améliore les rendements ; on obtient de l'*acétylphénylglycocolle*

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}COOH\\CO\text{-}CH^3\end{matrix}\right.,$$

fondant à 192-193° ; de l'acide $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzC^6H^5\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$, fondant à 211-213° ; de la *phénylglycocollanilide* et de la *diphényl-αγ-diacipipérazine*, fondant à 263°.

Phénylglycocollanilide et acide monochloracétique. — Il se forme dans cette réaction presque uniquement l'acide de Rebuffat et un peu de la pipérazine. Cet acide ne peut donc avoir pour constitution que celle indiquée par Rebuffat :

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzC^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COOH,$$

ou bien :

$$C^6H^5\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}AzC^6H^5\text{-}CH^2\text{-}COOH.$$

Ce dernier serait la monanilide de l'acide phénylimidodiacétique. Il a pu être préparé par l'action de l'aniline sur l'acide phénylimidodiacétique au bain d'huile à 170-180°. Il est identique à l'acide de Rebuffat. Cet acide n'a donc pas la constitution qui lui a été donnée par Rebuffat, mais il constitue la monanilide de l'acide phénylimidodiacétique.

Le *phénylimidodiacétate acide d'aniline*, qui se forme en même temps, fond à 150-151°.

Quand on chauffe molécules égales de phénylglycocollanilide, d'éther monochloracétique et d'acétate de sodium desséché, on obtient l'éther *anilidophénylimidodiacétique*

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}COOC^2H^5\\CH^2\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\end{matrix}\right.,$$

et un peu de *diphényldiacipipérazine.*

La même réaction, en présence d'éthylate de sodium, donne presque uniquement cette pipérazine.

Diphényl-αδ-diacipipérazine

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\\CH^2\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5.$$

Ce corps prend naissance quand on traite l'acide de Rebuffat ou anilide phénylimidodiacétique par un excès d'anhydride acétique :

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}COOH\\CH^2\text{——}CO\end{matrix}\right\rangle AzH\text{-}C^6H^5 = H^2O + C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\\CH^2\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle AzC^6H^5.$$

Cette pipérazine se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool absolu et dans l'éther et fondant à 152-153°.

Dédoublement de la diphényl-αγ-diacipipérazine. — Ce dédoublement peut se faire au moyen de la potasse alcoolique ; il donne du phénylglycocolle et un autre acide fondant à 129°, pour lequel l'auteur propose la formule

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} CH^2\text{-}COOH \\ CO\text{-}CH^2\text{-}AzHC^6H^5 \end{cases}$$

Il en a établi la constitution en faisant sa synthèse au moyen du bromacétylphénylglycocolle et de l'aniline :

$$C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} CH^2\text{-}COOH \\ CO\text{-}CH^2Br \end{cases} + AzH^2C^6H^5 = HBr + C^6H^5\text{-}Az\begin{cases} CH^2\text{-}COOH \\ CO\text{-}CH^2\text{-}AzHC^6H^5 \end{cases}$$

L. BV.

Sur les αβ-diacipipérazines et quelques réactions singulières accompagnant la formation de pipérazines ; C.-A. BISCHOFF et O. NASTVOGEL (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 1804). — On pouvait espérer obtenir des diacipipérazines du type

$$XAz\begin{cases} CH^2\text{-}CH^2 \\ CO\text{—}CO \end{cases}AzX,$$

en faisant réagir l'acide oxalique sur les bases secondaires

$$XAzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzHX.$$

C'est, en effet, ce qui arrive ; on obtient la *diphényl-αβ-diacipipérazine* en faisant réagir l'acide oxalique sur l'éthylènediphényldiamine. Le produit obtenu fond à 258°. Il est très peu soluble dans l'alcool, la benzine, l'éther, la ligroïne et le sulfure de carbone ; mais il se dissout abondamment dans l'acide acétique et le chloroforme.

La *diorthocrésyl-αβ-diacipipérazine* est obtenue par un procédé analogue et fond à 183,5-184°.

Tout autre est l'action de l'acide oxalique sur la paratoluide ou paratolylglycocolle ; on espérait produire une triacipipérazine

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{cases} CO\text{-}CH^2 \\ CO\text{—}CO \end{cases}Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3.$$

On a préparé ainsi la *diparatolyl-αγ-diacipipérazine*

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}Az\begin{cases} CO\text{-}CH^2 \\ CH^2\text{—}CO \end{cases}Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3,$$

déjà obtenue par Abenius et Widman. Il se forme en même temps de l'*oxaloparatoluide* fondant à 269°.

On espérait également, par l'action de l'éther malonique sur l'éthylènediphényldiamine, obtenir la pipérazine

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{—}CH^2\\CO\text{-}CH^2\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5;$$

on a obtenu simplement la *diphénylpipérazine*

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CH^2\\CH^2\text{-}CH^2\end{matrix}\right\rangle Az\text{-}C^6H^5.$$

Cette réaction, comme la suivante, reste inexpliquée.

L'acide succinique réagit sur la *phénylglycocollanilide* en donnant la succinanile $C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}CH^2\\|\\CO\text{-}CH^2\end{matrix}\right.$, fondant à 150°.

Action de l'acide monochloracétique sur l'α-naphtylamine. — A froid on obtient un produit d'addition qui, à chaud, perd de l'acide chlorhydrique en donnant la di-*α-naphtyl-αγ-diacipipérazine*. On obtient en même temps de l'*α-naphtylglycocolle*, fondant à 198-199°, et son anhydride $C^{10}H^7\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH^2AzH\text{-}C^{10}H^7$, qui fond à 268-269°. L. BV.

Caractères des pipérazines; C.-A. BISCHOFF (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1809). — Le procédé opératoire indiqué par P.-J. Meyer (*Bull.* t. **25**, p. 312) pour obtenir la *phénylglycocollamide* donne de très faibles rendements; on obtient de bons résultats en faisant réagir molécules égales de chloracétamide et d'aniline en présence d'acétate de sodium desséché.

Il se forme, quand on n'emploie pas d'acétate, un produit cristallisant en prismes incolores, fondant à 158°, qui est la *phényl-αδ-diacipipérazine*

$$C^6H^5\text{-}Az\left\langle\begin{matrix}CH^2\text{-}CO\\CH^2\text{-}CO\end{matrix}\right\rangle AzH.$$

La fin du mémoire de l'auteur est consacrée à résumer les mémoires de ses élèves, dont nous venons de donner l'analyse.

L. BV.

Sur la 2-méthylpyrrolidine (**α-méthylpyrrolidine**); **J. TAFEL** et **A. NEUGEBAUER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1865). — La β-méthylpyrrolidine obtenue par réduction de l'anhydride de l'acide γ-amidovalérianique possède une composition

$C^5H^{11}Az$ et des propriétés en tout semblables à celles d'une base obtenue par Brieger dans les cultures du bacille du tétanos (*Bull.*, t. **48**, p. 78).

D'un autre côté, Oldach (*Bull.*, t. **48**, p. 760) a obtenu une base de même composition par la réduction du nitrile pyrotartrique ; il prétend que sa base est bien différente de celle de Brieger.

Les auteurs arrivent à la même conclusion ; ils ont pu différencier les deux corps par leurs chloraurates et leurs chloroplatinates.

Le chlorhydrate de β-méthylpyrrolidine fond à 210-220°. L'oxalate neutre est en aiguilles fondant à 165-168°. Le chloroplatinate est en longues aiguilles contenant 1 molécule d'eau. Le chloraurate fond à 140-144°; il est très soluble dans l'eau et l'alcool.

L'acide nitreux donne, avec cette base, un dérivé nitrosé, et l'iodure de méthyle un iodométhylate que la potasse décompose en une base bouillant à 102°. L. BV.

Sur les C.-méthylpyrrols ; M. DENNSTEDT et A. LEHNE (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1918).—Ciamician a donné le nom de C.-méthylpyrrols aux méthylpyrrols dans lesquels le groupe CH^3 est uni à un atome de carbone; il y a deux C.-méthylpyrrols possibles, l'α-méthylpyrrol et le β-méthylpyrrol:

```
        AzH                    AzH
CH³-C /    \ CH          CH /    \ CH
     ||    ||               ||    ||
    CH ———— CH        CH³-C ———— CH
 α-méthylpyrrol.        β-méthylpyrrol.
```

Ces deux corps qui sont extrêmement difficiles à séparer de la fraction pyrrolique se trouvent mélangés dans la portion 140-153° des huiles animales de Dippel.

En soumettant le mélange à l'action de la potasse concentrée, et lavant à l'éther le dérivé potassique qui prend naissance, et répétant le traitement un assez grand nombre de fois d'une manière méthodique, les auteurs sont arrivés à séparer le produit bouillant à 140-153° en deux fractions, l'une bouillant à 142-143°, la seconde à 147-148°, la seconde l'emportant notablement comme quantité.

La fraction 142-143° constitue le β-méthylpyrrol, la fraction 147-148° l'α-méthylpyrrol. Pour démontrer que l'on a bien affaire à des produits différents, les auteurs en ont fait des dérivés.

L'anhydride acétique et l'acétate de sodium, chauffés à 190° en tube scellé avec l'α-méthylpyrrol, le transforment en dérivé acétylé qui bout à 240° et fond à 85-86°. Ce dérivé acétylé se condense

aisément avec l'aldéhyde benzoïque en donnant l'α-*méthylpyrrylcinnamylcétone* qui fond à 193°.

Le β-méthylpyrrol peut être également transformé en dérivé acétylé, qui bout à 230-235°, se solidifie dans un mélange réfrigérant, et fond à 25°. Ce dérivé acétylé se condense avec l'aldéhyde benzoïque et donne la β-*méthylpyrrylcinnamylcétone* qui fond à 156-157°. L. BV.

Sur les C.-diméthylpyrrols; M. DENNSTEDT (D. *ch. G*, t. [illegible], p. 1920). — La théorie prévoit quatre C-diméthylpyrrols différents, dont deux seulement sont connus. L'*αα'-diméthylpyrrol* a été préparé par Knorr par fusion des acides diméthylpyrrolcarboniques et par Paal par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'acétonylacétone, et l'αβ'-diméthylpyrrol de Knorr obtenu par la saponification de l'éther diméthylpyrroldicarbonique. Enfin, Ciamician et Weidel, en 1880, ont retiré de l'huile de Dippel un C-diméthylpyrrol bouillant à 165°, dont la constitution ne fut pas établie.

αβ'-Diméthylpyrrol. — Ce diméthylpyrrol, traité par l'anhydride acétique, se transforme en C.-acétylpyrrol, qui, à son tour, se condense avec l'aldéhyde benzoïque en donnant l'*αβ'-diméthylpyrrylcinnamylcétone* déjà obtenue par Magnanini, qui fond à 188°.

Si l'on traite ce diméthylpyrrol, en solution dans l'éther absolu par un courant d'acide chlorhydrique sec, on n'arrive pas à le transformer en un dérivé indolique.

Diméthylpyrrol de l'huile de Dippel. — Si l'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans le diméthylpyrrol, en solution dans l'éther absolu, il se forme des cristaux qui ne se dissolvent pas entièrement dans l'eau; on les abandonne quelque temps avec de l'acide sulfurique étendu, et l'on en retire un tétraméthylindol $C^{12}H^{15}Az$, bouillant à 285°. Ce tétraméthylindol a été à son tour transformé en une dihydroquinoléine par l'action de l'iodure de méthyle et de l'alcool méthylique.

Cette réaction qui différencie ce diméthylpyrrol des deux autres, est expliquée par l'auteur en supposant qu'on a affaire à l'ββ-diméthylpyrrol. Il se forme d'abord un dipyrrol, qui subit une transposition moléculaire :

CH
C
CH^3-C — CH-CH — C-CH^3 = CH^3-C — C-CH^3 + AzH^3
CH^3-C — CH-CH — C-CH^3 CH^3-C — C-CH^3
C
AzH AzH CH AzH

Cette hypothèse expliquerait pourquoi les deux autres diméthylpyrrols ne donnent pas de dérivé indolique. L. BV.

Sur les C-diméthylpyrrols contenus dans l'huile de Dippel; M. DENNSTEDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1924). — Ciamician a démontré par une suite de longues recherches que dans les acétylpyrrols, le groupe acétyle se plaçait en général à la place d'un atome d'hydrogène en position α. Cette loi ne souffre jusqu'ici qu'une seule exception; l'Az-benzylpyrrol donne avec l'anhydride acétique un dérivé tétracétylé.

L'auteur a songé à mettre cette remarque à profit, pour établir dans l'huile animale de Dippel l'existence de l'αβ-diméthylpyrrol.

L'αα'-diméthylpyrrol ne doit pas donner de dérivé acétylé, c'est en effet ce qui a été vérifié.

L'αβ' en donne un qui a été décrit dans le mémoire précédent.

Le diméthylpyrrol de l'huile animale de Dippel donne un dérivé C.-acétylé qui bout à 250°, et devient poisseux dans un mélange réfrigérant. Il se condense aisément avec l'aldéhyde benzoïque en donnant une *diméthylpyrrylcinnamylcétone* fondant à 166° et, par suite, différente de celle de l'αβ'-diméthylpyrrol.

On isole dans la rectification des pyrrols supérieurs une portion bouillant à 171-172°; cette portion a la composition d'un triméthylpyrrol.

On l'a transformé en un dérivé acétylé, qui donne avec l'aldéhyde benzoïque un produit de condensation fusible à 142°.

L. BV.

Sur l'oxalènediamidoxime; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1936). — Si on met en solution 50 parties de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 500 parties d'alcool à 90° et 100 parties de cyananiline, le liquide se colore en rouge. On ajoute alors, sans chauffer, la quantité correspondante de carbonate de sodium; il se précipite du chlorure de sodium qu'on filtre, et la liqueur, qui contient, à l'état de liberté, de l'aniline, abandonne l'oxalènediamidoxime :

$$\begin{matrix} HO\text{-}Az \\ H^2Az \end{matrix} \!\!>\! C\text{-}C \!<\!\! \begin{matrix} Az\text{-}OH \\ AzH^2 \end{matrix}.$$

La nouvelle combinaison est en longues aiguilles incolores, fusibles à 195°.

Cette amidoxime donne, avec les chlorures d'acides, des azoximes, comme les autres amidoximes.

Si l'on fait la préparation de l'amidoxime en présence de potasse,

il se dégage de l'ammoniaque et il se forme son dérivé phénylique $\begin{matrix} C^6H^5HAz \\ HOAz \end{matrix} > C-C \begin{matrix} /\!/ Az-OH \\ \backslash AzH^2 \end{matrix}$, qui fond à 148°. Cette combinaison donne avec les anhydrides et les chlorures d'acides des azoximes de formule :

$$\begin{matrix} HOAz \\ C^6H^5HAz \end{matrix} > C-C \begin{matrix} Az - O \\ \\ Az \end{matrix} > C-R$$

L. BV.

Action de l'hydroxylamine sur les sénévols (éthers isosulfocyaniques) ; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1939). — L'action de l'hydroxylamine sur les sénévols se fait suivant l'équation générale :

$$CSAzR + H^2Az\text{-}OH = RHAz\text{-}CS\text{-}AzHOH.$$

On obtient ainsi la *phénylhydroxylsulfo-urée* fondant à 106°, *orthocrésylhydroxylsulfo-urée* fondant à 92°, l'*α-naphtylhydroxylsulfo-urée* fondant à 116°.

Ces urées substituées sont instables et se décomposent aisément suivant l'équation :

$$RHAz\text{-}CS\text{-}AzHOH = S + H^2O + RHAz\text{-}CAz.$$

On a ainsi obtenu l'*orthotolylcyanamide* fondant à 77° et l'α-naphtylcyanamide fondant à 133°.

Les éthers de l'hydroxylamine donnent des corps plus stables : la *phénylméthoxylsulfo-urée* fond à 116°; la *phényléthoxylsulfo-urée* fond à 103°; la *phénylbenzyloxylsulfo-urée* fond à 115°.

Elles ne se décomposent que par une longue ébullition de leur solution aqueuse.

Les éthers de l'hydroxylamine réagissent également sur les éthers cyaniques; on a ainsi obtenu la phénylbenzyloxy-urée, qui fond à 106°, est assez stable et qui, par ébullition avec l'acide chlorhydrique, redonne l'α-benzyloxylamine $AzH^2\text{-}O\text{-}CH^2C^6H^5$.

L. BV.

Sur la transformation du pyrrol en tétraméthylènediamine ; G. CIAMICIAN et C.-U. ZANETTI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1968). — L'hydroxylamine se combine au pyrrol en donnant un composé blanc de formule $C^4H^8Az^2O^2$; les auteurs ont démontré que cette pyrrolhydroxylamine n'est autre que la dioxime de la dialdéhyde succinique.

Ce corps fond à 173° ; soumis à la réduction par la méthode de Ladenburg, il est transformé en tétraméthylènediamine. Cette

amine a été caractérisée, par son point d'ébullition 158-159°, son point de fusion 27-28°, son dérivé dibenzoylé fondant à 177-178°, comme identique à la tétraméthylènediamine obtenue en partant du cyanure d'éthylène. Cette identité ressort également de la comparaison cristallographique des picrates et des chloraurates des deux bases.

Les auteurs ont également transformé leur tétraméthylènediamine en pyrrolidine.

La formation de la pyrrolhydroxylamine se passe de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \\ CH{=}CH \end{array}\!\!>\!AzH + \begin{array}{l} HAzHOH \\ \\ HAzHOH \end{array} = AzH^3 + \begin{array}{l} CH{=}CH\text{-}AzHOH \\ | \\ CH{=}CH\text{-}AzHOH \end{array}.$$

Ce corps subit sans doute la transposition moléculaire :

$$\begin{array}{l} CH{=}CH\text{-}AzHOH \\ | \\ CH{=}CH\text{-}AzHOH \end{array} = \begin{array}{l} CH^2\text{-}CH{=}AzOH \\ | \\ CH^2\text{-}CH{=}AzOH \end{array}.$$

Cette hypothèse est appuyée par les réactions du nouveau corps, sa solubilité dans les alcalis et dans les acides ; il réagit sur l'anhydride acétique et donne avec l'acide nitreux du protoxyde d'azote.

Quand on chauffe ce corps, par très petites portions, avec de la phénylhydrazine et qu'on porte le mélange à la température de 210°, il se forme une dihydrazone

$$\begin{array}{l} CH^2\text{-}CH{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ | \\ CH^2\text{-}CH{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array}.$$

Cette combinaison est en aiguilles soyeuses qui fondent à 124-125°. L. BV.

Synthèses dans la série de l'oxazine ; L. KNORR (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2081). — Bernthsen a donné le nom de *phénazoxine* au noyau

$$\begin{array}{ccccccc} & CH & & O & & CH & \\ CH & & C & & C & & CH \\ CH & & C & & C & & CH \\ & CH & & AzH & & CH & \end{array}$$

ce qui conduirait à nommer *azoxine* le noyau

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH & & CH \\ CH & & CH \\ & AzH & \end{array}$$

M. Widman, dans la nomenclature qu'il a récemment proposée [*Bull.* (3), t. [illegible], p. 583] lui donne le nom de *paroxazine* que l'auteur se refuse à employer. Il préfère le nom d'*oxazine*, employant le mot de *morpholine* pour son dérivé tétrahydrogéné

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^2 & & CH^2 \\ & AzH & \end{array}$$

Morpholine.

L'auteur emploie ce mot de morpholine parce qu'il rappelle que ce noyau est le noyau caractéristique de la morphine, qui, d'après ses expériences, aurait pour constitution :

$$\begin{array}{ccccc} & CHOH & & O & \\ & & CH & & CH^2 \\ C^{10}H^5(OH) & & & & CH^2 \\ & CH^2 & CH & & AzCH^3 \end{array}$$

la seule inconnue dans la question étant la position de l'oxhydrile dans la molécule phénanthrénique.

L'auteur a fait la synthèse de la morpholine et de plusieurs de ses dérivés.

La *morpholine*

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^2 & & CH^2 \\ & AzH & \end{array}$$

est l'anhydride interne de la *dioxyéthylamine* de Würtz $AzH\langle{}^{CH^2-CH^2OH}_{CH^2-CH^2OH}$. On obtient aisément la dioxyéthylamine par l'action de la monochlorhydrine du glycol sur l'ammoniaque. On traite ensuite cette base par l'acide chlorhydrique concentré en tubes scellés, qui le transforme en morpholine. La réaction se passe en deux phases :

$$AzH\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CH^2OH \\ CH^2-CH^2OH \end{array}\right. + HCl = AzH\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CH^2Cl \\ CH^2-CH^2OH \end{array}\right. + H^2O,$$

$$AzH\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CH^2Cl \\ CH^2-CH^2OH \end{array}\right. = HCl + AzH\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CH^2 \\ CH^2-CH^2 \end{array}\right\rangle O.$$

La morpholine est difficile à purifier, mais on arrive à de meilleurs résultats avec la méthylmorpholine.

Quand on chauffe à 110° quantités équivalentes de méthylamine et de monochlorhydrine du glycol en solution aqueuse pendant dix à douze heures, on obtient un chlorhydrate qui, décomposé par la potasse aqueuse, donne une base très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et bouillant à 130-140°. Cette base est l'*oxéthylméthylamine* $AzHCH^3\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH$.

Elle donne un chloraurate fondant à 110-120°.

Si on chauffe à son tour cette base avec une quantité équivalente de monochlorhydrine, il se forme une nouvelle combinaison d'où l'on extrait la *dioxéthylméthylamine* $AzCH^3 < \begin{matrix} CH^2\text{-}CH^2OH \\ CH^2\text{-}CH^2OH \end{matrix}$ bouillant à 250-255°.

Cette base est très soluble dans l'eau ; elle n'est pas volatile avec sa vapeur; elle se combine vivement avec l'iodure de méthyle, pour donner un iodure d'ammonium, dont le *chloraurate* fond à 233° et le chloroplatinate à 217-218°.

L'hydrate de l'ammonium se décompose par la chaleur en donnant de l'oxéthylméthylamine, de l'aldéhyde et de l'eau :

$$C^6H^{17}AzO^3 = C^4H^{11}AzO + C^2H^4O + H^2O.$$

Méthylmorpholine. — Cette base prend naissance quand on chauffe en tubes scellés, avec de l'acide chlorhydrique concentré, la dioxéthylméthylamine à la température de 160° pendant douze heures.

La base qui prend naissance bout à 117° (corr.); elle ressemble, tant par les propriétés physiques que par ses propriétés chimiques, à l'*Az-méthylpipéridine*.

Son *chlorhydrate* fond à 205°, son *chloroplatinate* à 199°, son *chloraurate* à 183°. L'iodométhylate et le chlorométhylate sont l'un et l'autre bien cristallisés. La base correspondante est décomposée par la chaleur en aldéhyde et un produit $C^4H^{11}AzO$ qui a sans doute pour constitution :

$$CH^2{=}CH\text{-}O\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}Az(CH^3)^2.$$

Oxyéthylaniline. — Cette base prend naissance par un procédé analogue à ceux que nous avons exposés ; elle forme de belles lamelles brillantes fondant à 162° et bouillant à 286° (corr.). Elle ne diffère de l'hydro-indol que par 1 molécule d'eau :

Oxéthylaniline.

Hydro-indol.

L'auteur a obtenu par sa condensation une faible quantité d'indol.

Dioxéthylaniline. — Cette base bout au-dessus de 350°; l'action de l'acide chlorhydrique en tube scellé la transforme en *phénylmorpholine*

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^2 & & CH^2 \\ & AzC^6H^5 & \end{array}$$

La phénylmorpholine bout à 270° et fond à 53°; elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxéthylorthoamidophénol. — Ce composé prend naissance par l'action de monochlorhydrine du glycol sur l'orthoamidophénol; il bout à 290-310°.

Oxéthylorthoanisidine. — Cette base, qui se forme par l'action de la monochlorhydrine du glycol sur l'orthoanisidine, bout à 305°. L'acide chlorhydrique fumant en tube scellé la transforme en *phénomorpholine* :

$$C_6H_4\begin{cases} OCH^3 \quad OH \\ \quad CH^2 \\ \quad CH^2 \\ AzH \end{cases} = CH^3OH + C_6H_4\begin{cases} O \\ \quad CH^2 \\ \quad CH^2 \\ AzH \end{cases}$$

Phénomorpholine.

La *phénomorpholine* bout à 268°; elle constitue un liquide incolore ayant le plus grand rapport avec la tétrahydroquinoléine.

Son chlorhydrate bout à 120°.

Oxéthylméthylorthoanisidine. — Cette base prend naissance dans l'action de la monochlorhydrine sur la méthylorthoanisidine. Elle bout à 290° (corr.).

L'acide chlorhydrique le condense aisément en *Az-méthylmorpholine*

$$C_6H_4\begin{cases} O \\ \quad CH^2 \\ \quad CH^2 \\ AzCH^3 \end{cases}$$

Cette base bout à 261°. Son chlorhydrate fond à 162°. L. BV.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie Paul Dupont, 4, rue du Bouloi (Cl.) 27 6.90.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES.

SÉANCE DU 23 MAI 1890.

Présidence de M. GRIMAUX.

M. LÉGER présente un appareil construit par la maison Wiesnegg, et qu'il appelle *distributeur hydraulique pour le gaz.*

Le but de cet appareil est d'éviter les inconvénients résultant des changements de pression dans les canalisations d'eau. L'ouverture et la fermeture du gaz sont produites par le courant d'eau qui traverse l'appareil; il en résulte que, lorsque l'eau vient à s'arrêter, le gaz se ferme automatiquement. Les opérations chimiques en cours sont donc simplement interrompues sans que les appareils puissent être détériorés ou les produits brûlés. Un dispositif spécial empêche le gaz de s'échapper dans le laboratoire lorsque, après un arrêt, l'eau reparaît dans la canalisation.

Cet appareil est applicable dans tous les cas où on utilise en même temps la chaleur et un courant d'eau : évaporations, distillations, etc. Le même appareil peut distribuer le gaz et l'eau à plusieurs bains-marie.

M. FRIEDEL offre à la Société, de la part de la famille de M. de Chancourtois, une brochure de ce savant sur la classification périodique des éléments, ainsi qu'un article publié par M. Hartog dans le journal anglais *Nature*, sur les théories de M. de Chancourtois et sur les droits que l'on peut revendiquer pour lui dans la découverte des relations entre les poids atomiques et les propriétés des éléments.

M. FRIEDEL présente une note de M. CAUSSE sur l'action du chloral sur la résorcine.

M. FRIEDEL montre que l'hypothèse de MM. Lebel et Van t'Hoff, appliquée à la formule qu'il a proposée récemment pour l'acide

camphorique, permet d'expliquer les isoméries des acides camphoriques droit, gauche, et isocamphoriques droit et gauche. Cette théorie indique que l'oxydation du camphre par l'acide azotique devrait fournir une quantité égale d'acides camphorique et isocamphorique. M. Friedel a vérifié que la faible quantité de ce dernier acide qui se forme dans cette oxydation, tient à ce que cet acide est détruit par l'acide azotique beaucoup plus facilement que l'acide camphorique.

M. Ph.-A. Guye a préparé un certain nombre de dérivés de l'alcool amylique actif et a pu constater que les variations de leur pouvoir rotatoire se produisent bien dans le sens où l'on peut les prévoir au moyen des règles qu'il a données précédemment (*C. R.*, 31 mars 1890). Il en est de même des dérivés de l'alcool amylique, dont les constantes polarimétriques sont déjà connues, de sorte qu'au total ces règles s'appliquent déjà à une trentaine de composés amyliques.

M. Guye poursuit des recherches analogues relatives à d'autres groupes de corps actifs.

M. A. Gorgeu communique la fin de ses recherches sur les oxydes de manganèse obtenus par la voie humide. Cette partie de son travail comprend l'examen des divers modes de préparation de l'acide manganeux et l'exposé des propriétés de cet acide.

Il signale, entre autres propriétés, celle qu'il possède d'enlever une partie de leur base aux sels métalliques proprement dits et même aux sels alcalins.

M. Gorgeu termine en indiquant une nouvelle manière de réaliser la synthèse du manganate de potasse, mode de synthèse qui serait de nature à faire considérer ce dernier sel comme une combinaison du permanganate potassique avec le manganite de potasse neutre $MnO^2 2KO$.

M. Gorgeu ne fait que formuler aujourd'hui cette hypothèse ; il compte l'examiner plus au long dans une autre publication.

M. Grimaux montre que le corps décrit sous le nom d'homofluorescéine, avec la formule $C^{23}H^{18}O^5$, doit être considéré comme identique avec l'orcine-aurine représentée par la formule $C^{22}H^{18}O^5$.

M. Ch. Friedel et M. G. Friedel, en faisant agir la chaux sur le mica en présence de l'eau à haute température, ont obtenu une zéolithe ; en ajoutant au mélange du chlorure de calcium, ils ont obtenu des cristaux d'anorthite identiques aux cristaux naturels.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 67. — Recherches thermochimiques sur les fibres textiles (laine et coton); par M. Léo VIGNON.

J'ai montré que l'étude thermochimique de la soie (1) était capable de fournir d'intéressants résultats pour la détermination des fonctions chimiques de ce textile. Comme complément de ces recherches, j'ai appliqué la même méthode à l'étude de la laine et du coton.

Les essais ont porté sur divers échantillons de ces deux textiles, en bourre ou en fils, dont on a déterminé le poids absolu. Chaque échantillon, une fois pesé, a été abandonné ensuite à l'air libre dans un laboratoire spécial, pour qu'il puisse récupérer sa proportion normale d'humidité et se mettre en équilibre de température avec le calorimètre. Puis on a immergé chacun d'eux dans une solution déterminée, placée dans le calorimètre, en notant les phénomènes thermiques.

Laine. — J'ai déterminé successivement les phénomènes thermiques produits par le contact de la laine en fils et de la laine en bourre, avec des solutions aqueuses normales de potasse, de soude, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique.

Les poids absolus des échantillons de laine étaient compris entre 10 et 12 grammes, tandis que le volume des réactifs employés dans chaque expérience égalait 500 centimètres cubes.

Dans tous les cas, j'ai observé des dégagements de chaleur très nets, qui cessent après cinq minutes environ.

Les résultats ont été rapportés à 100 grammes de laine supposée sèche ; on les a calculés également pour la formule

$$C^{88}H^{149}Az^{27}O^{27}S^{3} = 2111.$$

Quantités de chaleur dégagées en Calories vers 11-12° par le contact de la laine avec différents réactifs.

	Laine filée non blanchie, titre 40-60.		Laine peignée non blanchie.	
Réactifs.	Pour 100 gr.	Pour $C^{88}H^{149}Az^{27}O^{27}S^{3}$ en grammes.	Pour 100 gr.	Pour $C^{88}H^{149}Az^{27}O^{27}S^{3}$ en grammes.
KOH normale (KOH = 1^{lit})....	1.16	21.50	1.37	28.90
NaOH normale (NaOH = 1^{lit})..	1.15	24.30	1.10	23.20
HCl normal (HCl = 1^{lit}).......	0.95	20.05	1.00	21.10
SO^4H^2 normal (0,5SO^4H^2 = 1^{lit}).	0.99	20.90	1.05	22.20

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. **3**, p. 405.

La concordance de ces chiffres dans la limite ordinaire d'approximation des expériences thermochimiques, et pour des expériences aussi délicates, est très frappante.

Coton. — On a expérimenté sur du coton filé non blanchi, et du coton en bourre blanchi. Les poids absolus étaient compris entre 9 et 13 grammes. Chaque échantillon a été immergé dans 500 centimètres cubes d'une solution déterminée. L'imbibition du coton est plus lente que celle de la laine; néanmoins, en ayant soin d'agiter les échantillons de coton au sein des solutions placées dans le calorimètre, les dégagements de chaleur que l'on observe cessent au bout de sept à huit minutes.

Voici les résultats en Calories, vers 11-12°, calculés pour le coton supposé sec :

Réactifs.	Coton en fil non blanchi titre 24-40.		Coton en bourre blanchi.	
	Pour 100 gr.	Pour $C^6H^{10}O^5$ en grammes.	Pour 100 gr.	Pour $C^6H^{10}O^5$ en grammes.
KOH normale ($KOH = 1^{lit}$).....	0.80	1.30	1.40	2.27
NaOH normale ($NaOH = 1^{lit}$)...	0.65	1.05	1.35	2.20
HCl normal ($HCl = 1^{lit}$)........	0.40	0.65	0.40	0.65
SO^4H^2 normal ($0,5SO^4H^2 = 1^{lit}$).	0.38	0.60	0.36	0.58

Le coton blanchi dégage plus de chaleur avec les alcalis que le coton non blanchi. Il est probable que ce fait doit être attribué à la formation d'une certaine quantité d'oxycellulose pendant les opérations du blanchiment.

Dans une prochaine note, je montrerai comment ces faits, complétés par d'autres expériences, peuvent être appliqués à l'étude des phénomènes de la teinture.

(Faculté des sciences de Lyon, laboratoire de chimie appliquée.)

N° 68. — Dosage du plomb par l'acide phosphomolybdique; par M. Henri BEUF.

Les sels de plomb, en liqueur neutre ou très légèrement acidifiée par l'acide acétique, sont totalement précipités par une solution aqueuse d'acide phosphomolybdique en formant une combinaison de composition constante.

Ce dosage peut se faire soit en poids, soit volumétriquement.

1° *Par pesées.* — La solution plombique est additionnée peu à peu en pleine ébullition d'acide phosphomolybdique en solution aqueuse jusqu'à complète précipitation; ce qui se reconnaît par la coloration jaune que prend la liqueur lorsqu'elle contient un

excès de réactif. Cette précipitation doit se faire en pleine ébullition, afin d'obtenir un précipité dense, facile à laver et à filtrer; à température douce on obtient un précipité très ténu qui traverse facilement les filtres.

On laisse reposer pendant quelques instants; le précipité se rassemble rapidement au fond du vase; on le lave à l'eau bouillante par décantation, et fait passer les eaux de lavage sur un filtre taré; le lavage terminé, on jette le précipité sur ce filtre, on sèche à 90-100° et on pèse.

Du poids du précipité, on déduit la quantité de plomb en multipliant ce poids par le coefficient 0,54802.

Si avant la précipitation, la solution plombique est acide, on la neutralise par une solution de soude (et non de potasse ou d'ammoniaque), et on redissout, s'il y a lieu, par quelques gouttes d'acide acétique le précipité qui aurait pu se former par l'addition d'un excès d'alcali.

Par cette méthode on obtient un précipité contenant moins de plomb que les sulfate et sulfure de plomb; les erreurs sont donc moindres :

	Plomb 0/0.
Par l'acide phosphomolybdique	54.80
Sulfate de plomb	68.35
Sulfure de plomb	86.61

Résultats. — Ce procédé donne de bons résultats; il est très rapide et ne comporte pas les inconvénients de l'hydrogène sulfuré ou d'une évaporation à sec en présence d'acide sulfurique, qui existent dans les dosages à l'état de sulfure et de sulfate.

Voici les résultats obtenus dans une série de dosages effectués sur différentes quantités de nitrate de plomb :

Poids des précipités rapportés au même poids de nitrate de plomb (0gr,400).

I	0,454	V	0,451
II	0,452	VI	0,456
III	0,454	VII	0,457
IV	0,452	VIII	0,453

Ce procédé a été appliqué à l'analyse d'une galène presque pure, comparativement au procédé au sulfate de plomb :

	PbS 0/0.
Par l'acide phosphomolybdique	98.45
Par le sulfate de plomb	98.40

2° *Par liqueur titrée.* — On opère la précipitation comme dans la méthode par pesées; on lave et on filtre les eaux de lavage sur un filtre ordinaire non taré, en ayant soin de faire passer le moins de précipité possible sur le filtre; le lavage terminé, on crève le filtre et on fait tomber au moyen d'une pissette, le précipité qui a passé sur le filtre, dans le vase contenant la portion principale du précipité; on opère ensuite comme dans le procédé Pisani, c'est-à-dire qu'on ajoute 10 centimètres cubes environ d'acide sulfurique et 2 à 3 grammes de zinc; on chauffe à une douce ébullition pendant une heure, la liqueur devient brune; elle est ensuite additionnée d'une solution de permanganate de potassium au moyen d'une burette jusqu'à coloration rose persistante. La liqueur de permanganate de potassium ayant été titrée une première fois, en suivant cette méthode, et en partant d'une quantité connue d'un sel de plomb, il est facile ensuite de déterminer la proportion de plomb contenue dans la liqueur à doser d'après le volume de solution permanganique employé.

Séparations. — Les métaux qui précipitent par l'acide phosphomolybdique sont : fer, cuivre, zinc, potassium, ammonium.

En présence du fer. — Le fer est facilement éliminé. Il suffit quand on fait la neutralisation de la liqueur par la soude avant la précipitation, d'ajouter un excès d'alcali qui précipite le fer à l'état de sesquioxyde hydraté, tandis que le plomb est redissous. Il suffit alors de filtrer pour éliminer le fer.

En présence du cuivre. — On fait la précipitation comme si le plomb était seul; une partie du cuivre est précipitée. Un lavage du précipité par l'eau ammoniacale dissout le cuivre, tandis que le plomb reste insoluble.

En présence du potassium et de l'ammonium. — Ces deux corps ne précipitent qu'en liqueur azotique; mais dans le cas où ils seraient entraînés, ils sont facilement éliminés par un lavage du précipité à l'ammoniaque.

Nota. — Le zinc et l'arsenic à l'état d'arséniate et d'arsénite gênent pour la précipitation; je me propose d'étudier leur moyen de séparation.

Propriétés. — Cette combinaison du plomb avec l'acide phosphomolybdique se présente sous la forme d'une poudre blanche, très dense; insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque; soluble dans la potasse et la soude; soluble dans l'acide azotique même étendu; moins soluble dans l'acide acétique. La solubilité de ce composé dans l'eau est de 1 partie dans 500000 parties d'eau.

FORMULE. — Il répond à la formule :

$$Mo^{25}Pb^{25}P^2H^{14}O^{112} = 23MoO^4Pb.Mo^2O^5 = (PO^4Pb)^2.7H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé (moyenne des analyses).
Mo 0/0..	25.40	25.20
Pb 0/0..	54.802	54.81
P	0.65	0.65
H	0.148	0.144

Ce corps ne perd son eau qu'à haute température.

Le molybdène a été dosé à l'état de MoS^2, en attaquant directement le composé par un excès de sulfhydrate d'ammoniaque; le plomb se précipite et est éliminé par filtration, tandis que le sulfure de molybdène se redissout; il suffit de le reprécipiter par l'acide azotique étendu et de suivre ensuite le procédé indiqué par Frésénius.

Le plomb a été dosé à l'état de sulfure et de sulfate.

Le phosphore a été dosé à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque et de pyrophosphate de magnésium. Pour cela le molybdène et le plomb ont d'abord été éliminés à l'état de sulfures, il ne reste ensuite dans la liqueur que le phosphore qu'on précipite par la liqueur molybdique, ou par la liqueur magnésienne.

L'eau a été dosée d'abord par perte de poids, puis en recueillant dans un tube à ponce sulfurique la vapeur d'eau dégagée par la calcination.

Préparation de la solution d'acide phosphomolybdique. — On part du phosphomolybdate d'ammoniaque, sel facile à préparer; on le traite par l'eau régale jusqu'à dissolution complète à la température du bain-marie, puis on évapore à sec. L'acide phosphomolybdique ainsi obtenu est dissous dans l'eau; cette solution après filtration est celle qui sert pour la précipitation. Elle se conserve très bien sans altération.

N° 69. — Sur l'ébullioscope de M. Raoult ; par M. R. LESPIEAU.

Soient, à la même température, f la tension maxima d'un liquide de poids moléculaire M_1, f' la tension maxima du même liquide lorsqu'il a dissous P grammes 0/0 d'un corps non volatil de poids moléculaire M. Ces quantités satisfont à l'équation

$$(1) \qquad \frac{100\,M}{PM_1}\,\frac{f-f'}{f'} = K,$$

comme l'a montré expérimentalement M. Raoult (*C. R.*, 1878

t. **37**, p. 167). Huit ans après, M. Van t'Hoff arrivait à cette formule par des vues théoriques.

K est d'ailleurs une constante le plus souvent très voisine de l'unité (eau, sulfure de carbone, chloroforme, benzine, éther : 1 à 1,05 (*C. R.*, 1887, t. **105**, p. 1433), mais qui peut en différer notablement : 1,61 pour l'acide acétique, fait qui tient à ce que la densité de vapeur de l'acide est anormale (Raoult et Recoura, *C. R.*, t. **110**, p. 402).

Grâce à l'ébullioscope, la détermination des poids moléculaires par la formule 1 devient facile. M. Raoult, dès l'année 1878, s'est proposé de remplacer la mesure de $f-f'$ par celle de la différence des points d'ébullition de la solution et du dissolvant.

Soit t la température d'ébullition du dissolvant pur sous la pression extérieure f_1 lue au baromètre, t' et f_2 les données correspondantes pour la solution. A t'°, la tension maxima, que nous avons appelée f', c'est f_2. A t°, la tension maxima du dissolvant est f_1; à t', c'est f_1, plus la quantité dont s'augmente la tension du dissolvant quand la température passe de t à t', quantité donnée par les tables. Pour l'eau, par exemple, au voisinage de 100°, une élévation de 1° produit une augmentation de tension de 27 millimètres. Il s'en suit que le f de la formule 1 c'est

$$f = f_1 + 27(t' - t),$$

et si le baromètre n'a pas varié durant l'expérience $f_1 = f_2$.

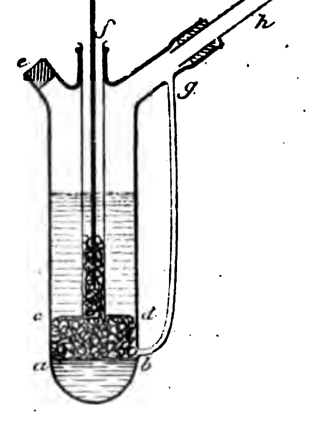
$$f - f' = 27(t' - t).$$

Pour que l'on puisse mesurer $t' - t$ avec exactitude, il est nécessaire que le thermomètre reste fixe pendant l'ébullition. L'ébullioscope, dont M. Raoult se sert depuis longtemps déjà, permet d'atteindre ce résultat, grâce aux précautions suivantes :

Le premier but à atteindre, c'est d'éviter la surchauffe. Le vase est chauffé par le fond. La chaleur ne s'y répartit pas uniformément, les différents points de la masse ne sont pas à la même température. En outre, lorsqu'une bulle de vapeur arrive en un point surchauffé, le liquide avoisinant s'y vaporise brusquement et il y a de violents soubresauts. M. Raoult verse dans l'appareil du mercure jusqu'en *a b*. Le fond de verre est remplacé par un fond de mercure bon conducteur sur lequel la chaleur se répartit uniformément. Au-dessus, on place environ 2 centimètres de verre très grossièrement pilé. Chaque morceau devient le centre de production d'un certain nombre de bulles de vapeur, en sorte qu'il s'en forme une grande quantité. Ces bulles montent, brassent la masse, et aucun point ne peut se surchauffer puisqu'à chaque instant il y

passe une bulle. On n'a plus aucun soubresaut dans ces conditions, et l'ébullition est des plus régulières.

Pour éviter les courants d'air qui font vaciller la flamme et refroidissent le vase, on entoure l'ébullioscope par une feuille d'amiante maintenue par des pinces. La partie remplie de mercure traverse une toile d'amiante percée d'un trou correspondant. En dessous on place le brûleur garanti lui-même par des toiles d'amiante.



L'ébullition n'étant pas trop vive, il retombe peu de liquide du réfrigérant *h*. Néanmoins, on le fait retomber au fond du vase par le petit tube *g b*. Il s'y réchauffe immédiatement, on évite donc le refroidissement de la surface. De plus, grâce au mouvement incessant du verre, il est mêlé aussitôt au reste du liquide.

Le thermomètre est fixé par un support extérieur. Il est placé dans un tube à essai plongeant dans le liquide, et contenant assez de mercure pour l'immersion du réservoir.

Ce thermomètre, au moment où l'on s'en sert, doit être habitué à la température de l'expérience. S'il s'agit de l'eau, on l'aura placé trois quarts d'heure auparavant dans une étuve à 100°.

L'ébullition se produisant, on l'installe en *f*. On l'observe de minute en minute avec une lunette. Quand il est resté fixe pendant cinq minutes, on note sa température. J'ai pu, par un temps où le baromètre restait fixe, prolonger l'expérience plus de trois quarts d'heure sans que le thermomètre variât de 1/200 de degré.

On laisse refroidir un peu le liquide, et, par *e*, on projette le corps à dissoudre ; on bouche et on recommence comme ci-dessus.

Cette méthode, très facile à appliquer, n'est pas destinée à remplacer la cryoscopie : elle est moins sensible. Dans l'eau, par exemple, on produira un abaissement de congélation de 1° avec une concentration telle que $\frac{M}{P} = 18,5$. Portons cette valeur en l'équation 1 et remplaçons-y $f - f'$ par 27 $(t' - t)$, on en tire :

$$t' - t = 0°,27.$$

On peut racheter en partie ce désavantage en opérant avec des concentrations impossibles à réaliser à froid ; or, $t' - t$ augmente

avec P. L'expérience a montré que pour le calcul de M on peut aller jusqu'à des concentrations de 20 0/0. Mais c'est surtout pour un certain nombre de corps qui n'ont pas trouvé de dissolvant solidifiable que la méthode rendra de grands services.

Le corps M ne doit pas être volatil dans les conditions de l'expérience. En pratique, cela veut dire qu'il doit bouillir au moins 150° plus haut que le dissolvant.

Un ébullioscope destiné aussi à utiliser les formules de M. Raoult a été décrit par Beckmann (*Zeitschrift fur physikalische Chemie*, t. **4**, p. 545). D'après l'auteur, le thermomètre se fixe aussi au deux-centième de degré près. Il est donc utilisable. Il me paraît cependant bien moins pratique que le précédent, ne serait-ce que parce qu'il exige la soudure d'un fil de platine au fond du vase. La solution donnée par M. Raoult, le fond de mercure, est certainement plus simple et meilleure.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel.)

N° 70. — La muscarine et ses homologues supérieurs; par M. M. LOCHERT.

La muscarine décrite par MM. Schmiedeberg et Koppe (*Chem. Ind.*, 1870, p. 875) a été, comme on le sait, extraite du champignon (*agaricus muscarius*) et sa formule de constitution est

$$(CH^3)^3Az(OH)\text{-}CH^2\text{-}CHO + H^2O.$$

Un deuxième travail de MM. Schmiedeberg et Harnack (*Chem. Ind.*, 1876, p. 804) présente une première synthèse de ce composé au moyen du chlorure de choline, et nous montre plus nettement encore la muscarine comme un corps provenant de l'accolement des trois fonctions : tri-amine, basique et aldéhyde.

D'après ces faits, et sur les conseils de M. Grimaux, j'ai entrepris une nouvelle synthèse de la muscarine, basée sur la combinaison totale de la triméthylamine $(CH^3)^3Az$ et du bromacétal $CH^2Br\text{-}CH(OC^2H^5)^2$. J'ai obtenu en effet, même à basse température, le composé cristallisé

$$(CH^3)^3Az(Br)\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2.$$

Ce corps, très soluble dans l'eau, est traité à froid par AgOH humide, et après saturation du brome, il reste en solution une base fortement alcaline, dont la formule de constitution est

$$(CH^3)^3Az(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2,$$

qui ne diffère de la muscarine que par la substitution de la fonction acétal à la fonction aldéhyde.

Divers procédés très simples permettent, comme on le sait, d'obtenir la subsitution inverse.

Ces résultats sommairement décrits ont été signalés par M. Grimaux et moi à la Société chimique (séance du 8 février 1889). Je les exposerai d'une façon plus complète dans un prochain article.

Il était rationnel, d'après ce qui précède, d'essayer la réaction du bromacétal sur d'autres bases tertiaires pour arriver ainsi à toute une série d'homologues de la muscarine de formule générale:

$$\mathrm{R{\equiv}Az\text{-}CH^2\text{-}CHO.}$$
$$\mathrm{\overset{|}{OH}}$$

J'ai obtenu, en effet, les combinaisons avec le bromacétal des bases suivantes : triéthylamine, diméthylaniline, pyridine, quinoléine, et je me propose d'y joindre encore la collidine.

Des difficultés pratiques sans nombre, en partie surmontées aujourd'hui, m'ont arrêté durant plus d'un an ; les produits se goudronnent très facilement, et la matière première est souvent fort difficile à préparer à l'état de pureté.

Mes études sur la pyridine sont à présent terminées ; c'est le travail que j'exposerai d'une façon plus spéciale. Les autres muscarines seront présentées au fur et à mesure de la continuation de mes expériences.

Diéthylmuscarinepyridine et ses sels. — La pyridine est comme on le sait, un liquide bouillant à la température 115-116°.

Pour obtenir la combinaison avec le bromacétal, j'ai opéré dans différentes conditions de température et de proportions, car le mélange des deux corps se fait en toutes proportions.

Les meilleures conditions de préparation sont les suivantes. Un mélange moléculaire avec un très petit excès de bromacétal est chauffé dans un tube de verre au bain-marie vers 80°. Après quelques heures de chauffe, on remarque deux couches limpides nettement séparées. La couche inférieure, de volume plus faible, est fortement rougeâtre et la couche supérieure incolore. La réaction continuant durant une dizaine de jours, la couche supérieure disparaît totalement et, par refroidissement, la masse entière cristallise.

A la température ordinaire, les mêmes phénomènes se représentent, mais dans un espace de temps beaucoup plus considérable ; dans un mois, il y avait à peine un quart du mélange de transformé.

A 150°, il se produit, au contraire, une résinification totale en quelques heures.

L'analyse du produit de cette combinaison totale entre la pyridine et le bromacétal

	Trouvé.	Théorie.
Matière employée	0gr,860	
AgBr	0gr,579	
Br 0/0	28.71	28.98

permet de lui assigner la formule

$$C^5H^5Az(Br)\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2.$$

Ce bromure se dissout à chaud dans le mélange non combiné de pyridine et bromacétal, et cristallise par refroidissement lent en paillettes nacrées incolores très belles. Il est très soluble dans l'eau et se liquéfie par simple exposition à l'air humide. Sa solubilité dans l'alcool est de même très élevée; par évaporation lente de cette solution à froid au-dessus de SO^4H^2, on obtient une cristallisation en feuilles de fougères dont quelques-unes atteignent 2 et 3 centimètres de longueur.

Bromo-platinate. — Le bromure de platine ($PtBr^4$) donne, avec ce bromure, un précipité rouge amorphe, à peu près insoluble dans l'eau et complètement insoluble dans l'alcool. Après dessiccation sur une plaque poreuse au-dessus de SO^4H^2 : j'en ai fait l'analyse,

	Trouvé.	Théorie.
Matière employée	0gr,995	
Pt	0gr,185	
Pt 0/0	18.59	18.27

La formule du bromoplatinate sera donc

$$\left(C^5H^5Az(Br)\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2\right)^2 + PtBr^4.$$

J'en ai préparé environ 100 grammes.

Action de AgOH *humide.*—Ce bromure réagit à froid sur AgOH humide bien lavé ; on obtient, après quelques instants d'agitation, une solution incolore fortement alcaline qui, évaporée au bain-marie, peut être amenée jusqu'à consistance sirupeuse. Si on essaye de faire cristalliser par une évaporation prolongée à chaud, la masse noircit, puis se résinifie.

Par évaporation à froid au-dessus de SO^4H^2 on obtient un sirop limpide presque incolore, fortement alcalin, très soluble dans l'eau et l'alcool, mais que je n'ai pu jusqu'à présent faire cristalliser.

La formule de cette base nouvelle, d'après l'analyse de ses sels, est donc

$$C^5H^5Az(OH)\text{-}CH^2\text{-}CH(OC^2H^5)^2.$$

On peut la désigner sous le nom de « diéthyl-muscarine-pyridine » puisqu'elle ne diffère de la formule générale des muscarines que par substitution de la fonction acétal (diëthyl) à la fonction aldéhyde.

Par réaction de cette base sur les sels solubles d'argent ou de cuivre, on obtient des précipités immédiats d'hydrates d'oxydes d'Ag ou de Cu.

J'ai obtenu ainsi les solutions d'azotate, d'acétate et de sulfate de diéthylmuscarinepyrydine; mais je n'ai pu faire cristalliser ces sels qui restent à l'état de sirop, même après avoir séjourné fort longtemps au-dessus de SO^4H^2.

Dans un prochain article, je décrirai la muscarinepyridine et ses sels, dérivés de cette première série, par substitution de la fonction aldéhyde à la fonction acétal.

M. Gilbert, agrégé à la Faculté de médecine de Paris et chef des travaux pratiques du laboratoire de M. Hayem, présentera les résultats des études physiologiques qu'il fait actuellement sur ces différents produits.

N° 71. — Action du chloral sur la résorcine; par M. H. CAUSSE.

100 grammes de résorcine sont dissous dans un litre d'eau contenant 20 grammes de bisulfate de soude; on ajoute 50 grammes chloral hydraté, et le tout est abandonné à lui-même à la température ordinaire.

Il se dépose des aiguilles soyeuses et incolores; lorsque ce premier dépôt tend à être remplacé par des cristaux rougeâtres, l'eau-mère est séparée, on lave jusqu'à ce que l'eau ne trouble plus le nitrate d'argent, on essore et on dessèche à l'air et à l'abri de la lumière.

Si la solution précédente est chauffée sur un bain d'eau bouillante, au lieu de cristaux blancs on obtient une substance en cristaux jaunes.

Que l'opération soit faite à froid ou à chaud, on constate une

production d'acide chlorhydrique qui provient du chloral, et dont la quantité va en augmentant à mesure que le dépôt se forme. Cette circonstance permet d'opérer avec des liqueurs peu chargées, puisque, au courant de l'opération, elles s'enrichissent en acide ou élément éthérifiant, par contre elle s'oppose à ce qu'elle soit poussée au delà d'une certaine limite, si l'on veut avoir un produit normal et non éthérifié.

Cette perte de chlore avait été constatée avant mes recherches par M. Michaël à qui est due la première étude de l'action du chloral sur la résorcine (1).

Les cristaux incolores ne contiennent pas de chlore; insolubles dans l'eau, la benzine, ils se dissolvent dans l'alcool, l'éther et les lessives alcalines. Ces dernières solutions prennent au contact de l'air une magnifique fluorescence analogue à celle de la phtaléine de la résorcine.

Chauffés vers 250° ils jaunissent et se décomposent sans fondre.

L'analyse nous a donné comme moyenne les chiffres suivants :

C	60.60
H	4.20

Le calcul pour la formule

$$C^{14}H^{12}O^{6}$$

donne pour la composition en centièmes :

C	60.87
H	4.28

Desséchés au-dessus à l'acide sulfurique, ils prennent lentement une coloration jaune, et l'analyse accuse une augmentation de carbone ; nous avons trouvé

C	62.89
H	4.10

Enfin, exposés à l'étuve à 70-80°, la composition en centièmes se rapproche de celle de l'éther du produit précédent, en effet nous avons eu comme moyenne

C	64.49
H	3.95

Le calcul pour la formule

$$C^{14}H^{10}O^{5} = C^{14}H^{12}O^{6} - H^{2}O,$$

donne

C	65.12
H	3.88

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. 42, p. 367, d'après *Amer. Journal.*

Action de l'anhydride acétique. — 4 grammes de cristaux sont chauffés en ballon scellé à 140° avec 50 grammes d'anhydride acétique. La dissolution est lente; par le refroidissement la liqueur n'abandonne rien. L'anhydride est distillé et le reste, formant environ le tiers, dépose des cristaux blancs. On les lave à l'éther, et on les fait cristalliser dans ce liquide.

Ils fondent à 252° en un liquide rouge qui parait altéré.

A l'analyse ils ont donné pour la composition en centièmes

C	59.87
H	4.39

La théorie pour la composition de l'éther diacétique

$$C^{12}H^4O^6<\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix},$$

donne

C	60.00
H	4.44

Ceci étant posé, dans l'action du chloral sur la résorcine, on peut admettre que l'action débute par la formation d'un acétal, résultat de la combinaison d'une molécule d'éther résorcinique et de chloral

$$2C^6H^4<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + CCl^3\text{-}CHO = \begin{matrix}C^6H^4<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\C^6H^4<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\end{matrix}>CH\text{-}CCl^3 + H^2O.$$

Au contact de l'eau le groupement CCl^3 perdrait tout son chlore, laissant un groupe carboxyle

$$\begin{matrix}C^6H^4<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\C^6H^4<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\end{matrix}>CH\text{-}CCl^3 + 2H^2O = \begin{matrix}C^6H^4<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\C^6H^4<\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}\end{matrix}>CH\text{-}CO^2H + 3HCl.$$

La combinaison chloral-résorcinique serait donc en dernière analyse l'acétalglyoxyl-résorcinique.

Le produit de déshydratation ou son éther en cristaux jaunes deviendrait

$$\begin{matrix}C^6H^4<\begin{matrix}OH\\O\end{matrix}\\C^6H^4<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\end{matrix}>CH\text{-}CO\text{—}\ (\text{the last }O\text{ linked to }CO)$$

et qui explique la fluorescence si l'on rapproche cette formule des phtaléines.

Cette constitution de l'acétal glyoxyl-résorcinique, nous l'appuyons sur les données précédentes et aussi, surtout, sur l'analogie entre

ce produit et celui dérivé de l'acide glyoxylique et de la résorcine.

Action de l'acide glyoxylique sur la résorcine. — On prépare une solution de glyoxylate de chaux au 1/15, on verse ensuite de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à élimination de la chaux. Après repos on filtre, et la liqueur est divisée en deux parties; dans la première on dissout 2 parties de résorcine pour 1 d'acide.

La solution claire est chauffée sur un bain-marie bouillant, et la deuxième partie est ensuite introduite goutte à goutte.

Il se dépose des cristaux blancs. Quand leur formation a cessé, ce que l'on reconnait en immergeant ceux qui se trouvent à la surface et examinant s'il ne s'en produit plus, on filtre et on lave jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne pas de précipité avec $BaCl^2$.

Desséchés à l'air à l'abri de la lumière, ils se présentent sous la forme d'aiguilles soyeuses dont les propriétés physiques se confondent avec les précédentes, y compris la fluorescence.

Leur composition en centièmes répond à la formule

$$C^{14}H^{12}O^6.$$

En effet, nous avons trouvé comme moyenne :

C	60.75
H	4.31

La théorie pour la formule précédente donne

C	60.87
H	4.28

La chaleur agit de la même manière que sur l'acétal glyoxylrésorcinique.

L'anhydride acétique agissant dans les mêmes conditions, fournit un dérivé diacétique, identique au précédent.

Point de fusion 253°, et pour la composition centésimale nous avons eu

C	59.90
H	4.47

Le parallélisme est aussi complet que possible.

Action de l'aldéhyde éthylique sur le pyrogallol. — 50 grammes de pyrogallol sont dissous dans 500 centimètres cubes d'eau contenant 5 grammes d'acide sulfurique et 25 à 30 centimètres cubes d'une solution d'aldéhyde ordinaire au 1/10. Le liquide est chauffé sur un bain-marie bouillant; même après plusieurs heures de chauffe, il ne se dépose rien, mais la solution brunit fortement. On introduit, par portions de 10 centimètres cubes, de l'acide sulfurique

au 1/10°. Après quelques affusions, le ballon se remplit de cristaux. Quand ceux-ci se sont déposés, on ajoute une nouvelle dose d'aldéhyde et d'acide, ce dernier jusqu'à cristallisation.

L'obtention des cristaux est rendue plus facile si, les solutions étant placées dans une fiole, on dirige sur la paroi un jet de vapeur.

Il s'établit un courant de la partie froide vers la partie chaude, visible aux mouvements des cristaux, qui favorise singulièrement leur dépôt et s'oppose à la sursaturation. Quel que soit le procédé, lorsque la liqueur refuse de donner une nouvelle cristallisation, on laisse refroidir. Les cristaux sont séparés, lavés et séchés à l'abri de la lumière. Suivant le soin apporté, on aura une cristallisation brune ou rosée, dans laquelle domine la présence de cristaux incolores.

Purification. — Les premiers doivent être rejetés ; il est très difficile de remonter avec eux à la substance primitive. Les seconds sont dissous dans l'alcool bouillant ; après saturation du dissolvant, on filtre au-dessus d'un vase contenant 1 litre d'eau bouillante.

Par refroidissement, il se sépare des aiguilles incolores.

Propriétés. — La combinaison aldéhydo-pyrogallique est en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, la benzine et le chloroforme, peu solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'ammoniaque et les lessives alcalines.

A 260°, elles se prennent en une masse pâteuse qui brunit fortement sans éprouver la fusion ; à une température plus élevée, il y a décomposition, et du pyrogallol distille.

L'analyse donne les résultats suivants pour la composition en centièmes :

		Calculé pour $C^8H^8O^3 + 2H^2O$.
C	50.98	50.06
H	6.30	6.38

La combinaison se forme donc d'après l'équation

$$C^2H^4O + C^6H^6O^3 = H^2O + C^6H^3\begin{cases} -O \\ -O \end{cases}\!\!>CH\text{-}CH^3 \\ \quad -OH$$

et elle renferme $2H^2O$ de cristallisation.

Cet hydrate, peu stable à la température ordinaire, est très sensible aux élévations de température et à l'action des déshydratants.

Exposé à 30° au-dessus de l'acide sulfurique, il prend une teinte violacée, et l'analyse accuse une augmentation dans la quantité de carbone. Nous avons trouvé en centièmes :

C	56.08
H	5.91

La composition du monohydrate $C^8H^8O^3.H^2O$ est :

C	56.47
H	5.88

Enfin, desséchés à 80°, les cristaux prennent un aspect plus foncé, et l'analyse donne des chiffres se rapportant à la combinaison anhydre, soit :

		Calculé pour $C^8H^8O^3$.
C	62.44	63.16
H	5.33	5.26

En résumé, l'eau de cristallisation est faiblement retenue ; le temps suffit à lui seul pour opérer cette transformation, et on constate un quasi émiettement des cristaux qui suit leur changement de couleur.

Action de l'anhydride acétique. — 5 grammes de cristaux sont chauffés dans un ballon scellé à 140° avec dix fois leur poids d'anhydride. Tout d'abord il y a dissolution, mais peu à peu les parois se couvrent de cristaux. Lorsque la formation de ces derniers a cessé, on laisse refroidir et on sépare la substance du liquide qui l'imprègne.

Les cristaux sont ensuite lavés à l'éther et finalement purifiés par cristallisation dans ce véhicule. L'éther acétique de la combinaison aldéhydo-pyrogallique se présente en cristaux prismatiques anhydres d'un blanc éclatant, fusibles à 280°.

L'analyse donne pour la composition centésimale les chiffres moyens suivants :

C	61.74
H	5.11

Le calcul pour la formule :

$$C^{10}H^{10}O^4 = C^6H^3 \begin{cases} O\text{—}C^2H^3O \\ O \\ O \end{cases} \!\!\!>CH\text{—}CH^3$$

exige :

C	61.85
H	5.15

Dans l'acétal pyrogallique, il n'y a donc qu'un seul oxhydrile libre, ce qui confirme l'équation précédente quant à sa formation.

Ce résultat, qui fait de la combinaison aldéhydo-pyrogallique un acétal comparable à celui du glycol, doit être attribué à la présence de deux oxhydriles en position ortho, puisque la formule du pyrogallol est

$$C^6H^3\begin{cases}OH(1)\\OH(2)\\OH(4)\end{cases}.$$

tandis que la résorcine, dont les oxhydriles sont en méta, nécessite, comme je l'ai montré antérieurement, pour sa combinaison avec les aldéhydes, 2 molécules pour 1 d'aldéhyde.

N° 72. — Sur la cire d'abeilles; par **MM. A.** et **P. BUISINE.**

La cire est formée principalement par le mélange de deux principes immédiats qu'on peut séparer, grâce à leur différence de solubilité dans l'alcool, la *cérine* et la *myricine*. Dans son travail classique sur la constitution chimique de la cire d'abeilles, Brodie a montré que la *cérine*, la partie soluble de la cire dans l'alcool chaud, était formée essentiellement d'un acide gras élevé, l'acide cérotique $C^{27}H^{54}O^2$, et que la partie insoluble, la *myricine*, était l'éther palmitique de l'alcool mélissique $C^{16}H^{31}O.OC^{30}H^{61}$.

Nafzger, Schwalb ont repris l'étude de la cire et ont montré que ce produit renfermait en petites quantités des acides voisins de l'acide cérotique, tels que l'acide mélissique, ainsi que des acides non saturés de la série oléique et des alcools voisins de l'alcool cérylique, tels que l'alcool mélissique, etc., et enfin des carbures saturés, tels que l'heptacosane normal $C^{27}H^{56}$ et l'hentriacontane normal $C^{31}H^{64}$.

Pour rechercher les falsifications dont la cire est souvent l'objet, Hübl, Becker et Hebner ont indiqué des méthodes qui permettent de doser les acides libres et les acides combinés de la cire. Ils ont établi ainsi deux nombres particuliers aux cires et qui, selon eux, caractérisent le produit; seulement ces nombres, variables dans certaines limites, qu'il n'est pas possible d'établir exactement, et pouvant du reste être obtenus avec certains mélanges, nous ont paru insuffisants eux seuls pour caractériser ce produit. C'est ce qui nous a conduits à établir de nouvelles données quantitatives qui, avec les précédentes, formeraient un ensemble de nombres particuliers à la cire.

Nous avons cherché à doser d'autres classes de corps, notamment les acides non saturés de la série oléique, les alcools gras,

les carbures. Notre but n'était pas de trouver, du reste, des procédés de dosage pour chaque corps en particulier, ce qui eût été extrêmement difficile et peu pratique, mais seulement des réactions permettant de doser en bloc chaque classe de corps, de composés possédant la même fonction chimique, et cela par des procédés simples, pratiques et basés sur des réactions faciles à produire pour qu'ils puissent être appliqués d'une façon courante à l'essai des cires du commerce.

Ces déterminations fournissent un ensemble de données qui caractérisent très nettement la cire d'abeilles et qui peuvent servir de base pour la recherche des falsifications dont cette matière est l'objet.

I. *Dosage des acides libres.* — Hübl, le premier, a indiqué un procédé pratique pour le dosage des acides libres de la cire et des corps gras en général, qui consiste à traiter le produit, en dissolution dans l'alcool, par une liqueur titrée de soude en présence de phtaléine du phénol. Cet auteur donne le résultat en milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire ; mais on peut convenir de calculer l'acidité en acide cérotique ; c'est ce qu'a fait Hebner. On trouve ainsi que 1 gramme de cire exige de 19 à 21 milligrammes de KHO pour saturer les acides libres qu'il renferme (Hübl), ce qui correspond à une teneur de 13,22 à 15,71 0/0 d'acide cérotique (Hebner).

Nous avons fait cette détermination sur de nombreux échantillons de cires françaises, et nous avons trouvé que la teneur en acides libres des cires jaunes est à peu près constante et ne varie que dans des limites peu étendues, de 13,5 à 15,5 0/0 environ en acide cérotique.

II. *Dosage de la totalité des acides et des acides combinés de la cire.* — Becker, le premier, a proposé pour cela un procédé très expéditif. On saponifie à chaud, en présence d'alcool, un poids donné de cire par un volume connu d'une solution alcoolique titrée de potasse, puis on titre l'excès d'alcali au moyen d'une solution alcoolique titrée d'acide chlorhydrique, en présence de phtaléine du phénol. On en déduit la teneur de la cire en acides gras qu'on évalue en milligrammes de KHO, et, par différence avec le titre précédent, les acides existant dans la cire sous forme d'éthers.

Becker a trouvé ainsi qu'il fallait, pour neutraliser la totalité des acides contenus dans 1 gramme de cire jaune, de 97 à 107 milligrammes de KHO.

Hübl, en opérant de la même façon sur des cires préparées au laboratoire et parfaitement lavées, a trouvé des nombres un peu

plus faibles, de 92 à 97 milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire ; il croit que cette différence est due à ce que Becker opérait sur des cires imparfaitement lavées et retenant des traces de miel acidifié à l'air. Si de ce titre on retranche le nombre représentant le titre des acides libres (de 19 à 21 millig. de KHO), on trouve pour les acides combinés des nombres variant de 73 à 76 milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire.

Hübl prend le rapport des deux nombres ainsi trouvés, et il arrive à ce résultat que, lorsqu'on a affaire à de la cire jaune d'abeilles pure, ce rapport doit être de 1 : 3,6 à 1 : 3,8.

Hebner traduit le résultat du titre de l'acide libre en acide cérotique, et le titre des acides combinés en palmitate de myricyle. Les cires d'origine anglaise, examinées par cet auteur, renferment de 13,12 à 15,91 0/0 d'acide cérotique, et de 85,95 à 92,08 0/0 de palmitate de myricyle.

Nous avons fait la même détermination sur un certain nombre d'échantillons de cires jaunes françaises, et nous résumons dans le tableau suivant les résultats obtenus :

Acides libres et acides combinés de la cire jaune.

ACIDES LIBRES		TOTALITÉ des acides en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.	ACIDES COMBINÉS			RAPPORT des acides libres aux acides combinés.
en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.	Acide cérotique 0/0 de cire.		en milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.	en myricine 0/0 de cire.	en acide palmitique 0/0 de cire.	
de 19 à 21	de 13,50 à 15,50	de 91 à 97	de 72 à 76	de 86,76 à 91,58	de 32,85 à 34,67	de 3,5 à 3,8

Ces résultats concordent avec ceux de Hübl et Hebner ; cependant la moyenne de nos nombres est un peu inférieure à celle indiquée par ces auteurs ; nous avons trouvé quelques échantillons indiquant une teneur en acide total correspondant à 91-92 milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire, tandis qu'ils donnent comme limite inférieure le nombre 92 ; d'un autre côté, nous n'en avons pas trouvé renfermant une quantité d'acides gras correspondant à un nombre supérieur à 94^{mgr},7 de KHO pour 1 grammo de cire ; ils donnent comme limite extrême 97 milligrammes. La plupart des échantillons examinés par nous renfermaient une quantité d'acides gras correspondant à 92-95 milligrammes de KHO pour 1 gramme de cire. Le rapport des deux nombres représen-

tant les acides libres et combinés est aussi un peu inférieur à celui indiqué par Hübl ; il peut varier entre 3,5 et 3,8.

Les cires les moins riches en acides gras sont toujours celles qui sont les plus colorées, et, à mesure que la teinte pâlit, on remarque que la teneur en acides gras augmente.

III. *Dosage des acides non saturés de la série oléique. Titre d'iode.* — Nous avons appliqué aux cires la méthode de Hübl pour doser ces acides dans les matières grasses, et qui consiste à déterminer la quantité d'iode que peut fixer le produit. D'après ce qu'on a vu, en effet, les acides de la série oléique sont les seuls composés non saturés de la cire, et par conséquent les seuls qui puissent fixer de l'iode. Nous avons constaté cependant que, dans le mélange des carbures de la cire, on trouvait une certaine quantité de carbures non saturés qui fixent de l'iode, mais dont on peut tenir compte pour le calcul des acides de la série oléique. Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai qu'on obtiendra ainsi une donnée nouvelle, particulière à la cire, le titre d'iode.

Le dosage se fait au moyen d'une liqueur titrée d'iode. Un poids donné de cire (1 à 2 gr.) en solution dans le chloroforme est additionné d'un volume connu de cette liqueur, employée en excès, et, après deux heures de contact, on détermine par une liqueur *titrée* d'hyposulfite de sodium la quantité d'iode restée libre. 100 parties d'acide oléique fixent ainsi 90,07 parties d'iode.

Les cires jaunes fixent de 8,2 à 11 0/0 d'iode, c'est-à-dire qu'elles renferment, calculé en acide oléique, de 9 à 12 0/0 environ d'acides non saturés ; l'écart entre les différents échantillons examinés ne dépasse pas 3 0/0. Nous donnerons plus loin la proportion d'iode fixé par les carbures non saturés et qu'il faudrait déduire de ces nombres pour avoir la quantité exacte d'acide oléique.

IV. *Dosage des alcools.* — Les alcools de la cire appartenant tous à la même série et possédant, par conséquent, les mêmes propriétés chimiques, nous avons cherché à les doser en bloc en les soumettant à une réaction qui leur fût commune et qui pût être facilement mesurée.

Pour cela, nous appliquons aux cires une réaction importante des alcools gras, découverte par Dumas et Stas, celle qu'ils donnent lorsqu'on les chauffe à une température modérée avec l'hydrate de potasse. Dans ces conditions, ces alcools sont transformés en l'acide correspondant, et il y a en même temps dégagement d'hydrogène

$$C^nH^{2n+2}O + KHO = 4H + C^nH^{2n-1}O^2K.$$

Les autres principes de la cire, acides gras, acide oléique, carbures, etc., ne sont pas modifiés dans les conditions de l'opération. En mesurant le volume d'hydrogène dégagé dans ces conditions, on obtient en tous cas une nouvelle donnée particulière à la cire, et dont on peut déduire approximativement la proportion d'alcools que renferme le produit.

Nous opérons dans l'appareil suivant qui, selon nous, remplit toutes les conditions désirables d'exactitude et de simplicité; chauffage régulier et uniforme, facile à régler, dispositif ne nécessitant aucune correction concernant l'air contenu dans l'appareil et permettant de recueillir et de mesurer le gaz par une manœuvre très facile. Un poids donné de cire (2 à 10 gr.) est fondu dans une capsule de porcelaine et mélangé avec son poids de potasse caustique finement pulvérisée, puis la masse est additionnée de trois fois son poids de chaux potassée pulvérisée. Le mélange est introduit dans un petit matras ou dans un tube à essai qu'on chauffe au bain de mercure à 250° pendant deux heures. La réaction commence vers 180°, et, après deux heures de chauffe à 250°, le dégagement d'hydrogène est terminé.

Le gaz est recueilli dans l'appareil imaginé par M. Dupré. Le tube de dégagement, fixé par un bouchon au col du matras, conduit le gaz à la partie supérieure du flacon récepteur, et un autre tube, soudé à celui-ci, à la tubulure inférieure du même flacon; ces deux tubes portent chacun un robinet.

L'appareil étant ainsi disposé et renfermant de l'air à la pression atmosphérique, on ferme les deux robinets et on remplit d'eau le flacon récepteur en soulevant le second flacon avec lequel il communique par l'autre tubulure inférieure. On ouvre alors le robinet qui met en communication le matras avec la tubulure inférieure du flacon récepteur, et on chauffe. Le gaz se rassemble à la partie supérieure de ce flacon. Quand le dégagement s'arrête, on cesse de chauffer et on laisse refroidir en ouvrant le robinet qui fait communiquer le matras avec la partie supérieure du flacon et fermant l'autre. Lorsque la température est redevenue ce qu'elle était au début de l'opération, on ferme le robinet et on chasse le gaz dans un tube gradué. On note le volume et la température du gaz et on prend la pression atmosphérique. On a ainsi exactement le volume du gaz dégagé dans la réaction; on n'a pas, en effet, à tenir compte de l'air restant dans l'appareil, son volume étant le même avant et après l'opération.

Le volume d'hydrogène, calculé à 0° et 760 millimètres, est rapporté à 1 gramme de cire. Nous calculons aussi le résultat en

alcool mélissique d'après l'équation précédente, et nous prenons le rapport de l'alcool mélissique, ainsi trouvé, à l'acide palmitique déterminé précédemment.

Le tableau suivant indique entre quelles limites varient les résultats obtenus ainsi sur un grand nombre d'échantillons de cire jaune.

Volume d'hydrogène à 0 et 760 fourni par 1 gr. de cire.	Alcool mélissique 0/0 de cire.	RAPPORT de l'alcool mélissique à l'acide palmitique.
de 53,5 à 57,5	de 52,5 à 56,5	de 1,58 à 1,65

On voit que le volume d'hydrogène dégagé dans l'opération précédente ne varie que dans des limites peu étendues de 53cc,5 à 57cc,5 pour 1 gramme de cire. La cire renfermerait, d'après cela, de 52,5 à 56,5 0/0 environ d'alcool mélissique.

Dans le palmitate de myricyle, le rapport de l'alcool mélissique à l'acide palmitique est de 1,71. Si, dans les échantillons considérés, on prend ce rapport, on trouve qu'il ne s'éloigne pas trop du nombre théorique ; il varie du reste assez peu de 1,58 à 1,65.

V. — *Dosage des carbures.* — Ce dosage peut se faire très facilement et très rapidement sur le produit de l'action de la potasse et de la chaux potassée sur la cire, c'est-à-dire sur le résidu de l'opération précédente. Dans cette opération, en effet, tous les acides de la cire et les alcools eux-mêmes, transformés en acides, sont fixés à l'état de sels alcalins ; les carbures de la cire seuls restent libres. Pour les enlever, il suffit de traiter la masse résultant de cette réaction par un dissolvant approprié, l'éther ordinaire ou un éther de pétrole rectifié, à point d'ébullition assez bas.

On trouve dans la cire une quantité à peu près constante de carbures. Les divers échantillons examinés par nous en ont fourni de 12,72 à 13,78 0/0.

Ces nombres sont en tous cas beaucoup supérieurs à ceux indiqués par Schwalb ; selon lui, la cire ne renfermerait qu'environ 5 à 6 0/0 de carbures.

Néanmoins les carbures ainsi isolés sont purs ; ils se présentent sous forme d'une masse cireuse, à peine colorée, fusible à 49°,5 ; ils sont solubles dans l'éther, l'éther de pétrole, la benzine, le chloroforme, etc. Ces solutions sont neutres et laissent déposer le produit sous forme d'une masse cristalline. Traités par la chaux

potassée, ils ne dégagent plus trace d'hydrogène, ce qui indique l'absence complète de produits alcooliques non transformés.

Les carbures de la cire ne sont pas uniquement formés de carbures saturés, comme l'indique F. Schwalb. Ceux que nous avons isolés dans la réaction précédente fixent du brome, de l'iode, etc. 100 parties de carbure en solution dans le chloroforme fixent 22,05 parties d'iode.

VI. — *Conclusions.* — Voici le résumé de ces déterminations sur la cire lavée et séchée.

Point de fusion, 63-64°. Entièrement soluble dans le chloroforme chaud.

Acides de la cire.

Acides libres, de 19 à 21 milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.
— de 13,5 à 15,5 d'acide cérotique 0/0 de cire.
Totalité des acides, de 91 à 97 milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.
Acides combinés, de 72 à 76 milligr. de KHO pour 1 gr. de cire.
— de 32,85 à 34,67 d'acide palmitique 0/0 de cire.
Rapport des acides libres aux acides combinés, de 3,5 à 3,8.
Titre d'iode, iode fixé 0/0 de cire, de 8,3 à 11.
— acide oléique 0/0 de cire, calculé d'après le titre précédent, de 9 à 12.

Alcools de la cire.

Hydrogène dégagé par 1 gr. de cire sous l'influence de la potasse, de 53,5 à 57,5 centimètres cubes.
Alcool mélissique 0/0 de cire, de 52,5 à 56,5.
Rapport de l'alcool mélissique à l'acide palmitique, de 1,58 à 1,65.

Carbures de la cire.

Carbures 0/0 de cire, de 12,5 à 14.
Point de fusion des carbures, 49°,5.
Iode fixé 0/0 de carbures, 22,05.

Ces résultats, fournis par l'examen de nombreux échantillons d'origines diverses, montrent que la cire d'abeilles a une composition à peu près constante.

La méthode que nous venons de donner fournit un ensemble de données qui caractérisent parfaitement la cire d'abeilles et tout à fait particulier à ce produit. Chacune de ces déterminations, prise isolément, est souvent insuffisante pour caractériser le produit; car étant données les limites entre lesquelles le résultat peut varier, il est quelquefois difficile de conclure avec certitude ; mais lorsque l'ensemble des déterminations fournit des résultats res-

tant respectivement dans les limites indiquées, le doute n'est plus possible.

Nous montrerons prochainement le parti que l'on peut tirer de cette méthode pour l'étude des cires blanches, l'essai des cires en général et la recherche des falsifications dont elles sont l'objet.

(Laboratoire de chimie générale de la Faculté des sciences de Lille.)

ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

Sur les acides oxygénés de l'iode; C. W. BLOMSTRAND [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 305-341]. — Le présent mémoire a pour but d'établir la constitution de l'acide iodique. On peut, soit considérer les iodates acides comme des combinaisons moléculaires de l'acide iodique IO^3H avec des sels neutres du même acide, ainsi que l'avait fait Roscoe, soit les envisager avec Thomsen comme de véritables sels acides de l'acide $I^2O^6H^2$.

L'auteur admet pour l'acide iodique la formule IO^3H, et il l'envisage comme ayant une constitution analogue à celle de l'acide métaphosphorique $IO\genfrac{}{}{0pt}{}{/\!\!/O}{\backslash OH}$, l'iode étant pentatomique dans cette formule.

Cette conception est démontrée par l'existence des sels doubles suivants :

Iodosulfate de potassium $KO.IO(OH).O.SO^2.OK$. — Sel déjà décrit par M. de Marignac.

Iodomolybdate de potassium $KO\text{-}IO(OH)\text{-}O\text{-}MO^2.OH+H^2O$. — On mélange des solutions aqueuses de molybdate de sodium et d'acide iodique, et on ajoute de l'acide nitrique : la solution limpide ainsi obtenue donne, par l'addition de nitrate de potassium, un précipité formé d'aiguilles blanches, peu solubles, ayant cette composition.

Sel d'ammonium $AzH^4O\text{-}IO(OH)\text{-}O\text{-}MO^2.OH$. — Même préparation. Ce sel ressemble au précédent et est un peu plus soluble.

Les sels de thallium et de plomb sont amorphes.

L'acide iodomolybdique $(HO)^2IO\text{-}MO^2(OH)+H^2O$, obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur un mélange en proportions convenables de molybdate et d'iodate de baryum, est une masse jaunâtre, cassante et résineuse.

Iodotungstate de potassium $KO\text{-}IO(OH)\text{-}O\text{-}WO^2\text{-}OK+2H^2O$. — On mélange en proportions convenables des solutions d'acide iodique et de tungstate de potassium : il se dépose d'abord du tungstate acide en houppes brillantes, puis des aiguilles quadratiques ou des lamelles hexagonales constituant le sel double.

Iodochromate de potassium $KO\text{-}IO(OH)\,O\text{-}CrO^2\text{-}OH$, ou bien

$$KO\text{-}IO\left\langle\begin{array}{l}O\text{-}CrO^2\\ \quad\;\;|\\ O\text{-}O\end{array}\right.$$

, cristaux prismatiques indistincts, donnant facilement des solutions sursaturées, obtenus par l'action de l'acide iodique sur le dichromate de potassium.

L'auteur termine son mémoire par la description des *tri-iodates d'ammonium et de sodium*, qu'on obtient en concentrant des mélanges, en proportions convenables, d'acide iodique et des iodates neutres correspondants. Le premier forme de grands prismes anorthiques ayant pour composition $AzH^4O.IO^2+2HO.IO^2$; le second est une poudre blanche, formée de lamelles microscopiques très solubles, paraissant quadratiques, et ayant pour formule $NaO.IO^2+2HO.IO^2-0,5H^2O$. AD. F.

Sur le sulfhydrate de zinc; V. de ZOTTA (*Mon. f. Ch.*, t. **10**, p. 807-813). — M. Thomsen (*Bull.*, t. **32**, p. 398) a envisagé comme du sulfhydrate de zinc $Zn(SH)^2$ le précipité qui se forme lorsqu'on traite une solution de sulfate de zinc par la quantité équivalente (2 mol.) de sulfhydrate de sodium.

L'auteur a constaté qu'il se dégage en réalité de l'acide sulfhydrique dans cette réaction. Suivant lui, le précipité aurait pour composition, au moment même où il se dépose, $Zn^3H^2S^4$; il suffit d'ailleurs de le laver pour le transformer immédiatement en sulfure ZnS.

M. Thomsen a indiqué, en outre (*loc. cit.*), que si l'on traite le sulfate de zinc par la double quantité équivalente (4 mol.) de sulfhydrate de sodium, on obtient une liqueur limpide ou opalescente. L'auteur du présent mémoire ajoute que cette solution donne un précipité sous l'influence de l'ébullition, ou par l'addition d'alcali, d'acide, de sels tels que l'acétate de sodium, même par un excès de sulfhydrate de sodium : le précipité ainsi formé a également pour composition $Zn^3H^2S^4$. AD. F.

Sur la tannenite artificielle; **R. SCHNEIDER** (*Journ. prakt. Ch.*, t. **40**, p. 564-574). — La tannenite $Cu^2S.Bi^2S^3$ a été reproduite par l'auteur en partant du sulfure double de potassium et de bismuth $K^2S.Bi^2S^3$, qu'on prépare lui-même en fondant un mélange de bismuth en poudre (1 p.), de carbonate de potassium (6 p.) et de soufre (6 p.), et en lessivant ensuite la masse à l'eau. Ce sulfure de potassium et de bismuth est réduit en poudre et abandonné pendant huit à dix jours à l'abri de l'air avec une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. Il se produit peu à peu la réaction suivante :

$$9(K^2S.Bi^2S^3) + 9Cu^2O = 6K^2O + \left.\begin{matrix}3K^2S\\3Cu^2S\end{matrix}\right\} 2Bi^2S^3 + Bi^2O^3 + 6(Cu^2S.Bi^2S^3).$$

Le dépôt est alors traité par un mélange d'acides chlorhydrique et sulfhydrique qui dissout la potasse et achève la sulfuration du bismuth. Au bout de quelques jours, le produit présente la composition de la tannenite, dont il ne diffère plus que par sa couleur noire et son absence d'éclat : on n'a plus qu'à le chauffer au rouge sombre à l'abri de l'air pour obtenir enfin un produit en tout semblable à la tannenite naturelle.

L'auteur a également reproduit la wittichénite $3Cu^2S.Bi^2S^3$. A cet effet, on fait réagir à l'abri de l'air une solution bouillante de chlorure cuivrique sur du bismuth pulvérisé, de façon à produire la réaction

$$Bi^2 + 6CuCl^2 = 3Cu^2Cl^2 + 2BiCl^3.$$

Le produit est alors lavé à l'acide tartrique, puis calciné dans un courant d'hydrogène sulfuré :

$$3Cu^2Cl^2 + 2BiCl^3 + 6H^2S = 12HCl + 3Cu^2S.Bi^2S^3.$$

Le produit ainsi obtenu présente toutes les propriétés de la wittichénite naturelle. AD. F.

Sur l'oxychlorure de mercure et sur le dosage du mercure; **J. VOLHARD** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **255**, p. 252). — On obtient facilement l'oxychlorure cristallisé lorsqu'on ajoute de l'acétate de sodium à une solution saturée de bichlorure de mercure ; après quelques jours, il se sépare, tant à la surface qu'au fond du vase, de petits cristaux à facettes noires brillantes d'oxychlorure $Hg^3O^2Cl^2$. L'addition ultérieure de bicarbonate de potassium provoque une nouvelle cristallisation. Ces cristaux offrent des faces d'apparence rhomboïdale et, en général, l'aspect de rhomboèdres très aigus ; leur poudre est d'un rouge brun. Densité $= 8,67$. Chauffés modérément, ils se dédoublent en chlo-

rure qui se sublime et oxyde qui reste. D'après M. Blaas, l'oxychlorure de mercure est cristallisé dans le système clinorhombique ; rapport des axes = 0,9178 : 1 : 0,9978 ; angle $\beta = 65°,30'$ M. Lüdecke a examiné les cristaux de l'auteur, qui en donne la description, signalant quelques différences avec les déterminations de M. Blaas (voir le mémoire original).

Dosage du mercure. — On sait que le sulfure de mercure est soluble dans les alcalis en présence des sulfures alcalins. Les sels ammoniacaux le précipitent de nouveau intégralement ; l'auteur se base sur cette observation pour le dosage du mercure à l'état de sulfure. On précipite la combinaison *mercurique* par un faible excès de sulfure ammonique (récemment préparé), on ajoute de la soude caustique (à l'alcool), et l'on fait bouillir jusqu'à redissolution du précipité. On ajoute ensuite de l'azotate d'ammonium à la solution, et l'on fait bouillir jusqu'à expulsion de toute l'ammoniaque. Le précipité de HgS se reforme à chaud et se dépose ; il se lave beaucoup plus facilement que celui obtenu par précipitation directe par H^2S. Comme il pourrait se faire qu'il renfermât du soufre libre, on le fait bouillir un instant avec du sulfite de sodium. On recueille le précipité bien lavé sur un filtre taré. ED. W.

Combinaisons fluorées du vanadium et de ses analogues les plus rapprochés (II) ; **E. PETERSEN** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 193-202]. — L'*oxyfluorure vanadique* $VaOFl^2.xH^2O$ s'obtient en concentrant au bain-marie une dissolution fluorhydrique de dioxyde de vanadium (préparé lui-même par la calcination à l'abri de l'air d'un mélange en proportions équivalentes de pentoxyde et de sesquioxyde). Il se dépose en petits cristaux bleus, microscopiques, formés de prismes groupés en étoiles.

L'*oxyfluorure ammonio-vanadique* $3AzH^4Fl.VaOFl^2$ se dépose sous la forme d'un précipité cristallin lorsqu'on mélange des solutions concentrées du sel précédent et du fluorure d'ammonium ; il est formé d'octaèdres bleus, d'aspect régulier, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool.

L'*oxyfluorure* $2AzH^4Fl.VaOFl^2.H^2O$ se produit lorsqu'on concentre, au-dessus d'acide sulfurique, un mélange du sel précédent et d'oxyfluorure vanadique : il cristallise en prismes à quatre faces, d'un bleu pur, qui se déshydratent à 97-98° et perdent à 100° un peu d'ammoniaque.

L'*oxyfluorure* $7AzH^4Fl.4VaOFl^2.5H^2O$ s'obtient en évaporant au-dessus d'acide sulfurique une solution en proportions conve-

nables de dioxyde de vanadium et d'oxychlorure $3AzH^4.VaOFl^2$; il se dépose en grandes lamelles d'un bleu foncé, qui se déshydratent à 100°.

L'oxyfluorure potassico-vanadique $7KFl.3VaOFl^2$ s'obtient, par l'addition de fluorure de potassium à une solution d'oxyfluorure vanadique, sous la forme d'un précipité cristallin d'un bleu clair, très peu soluble dans l'eau et dans les fluorures alcalins, très soluble dans les acides dilués.

L'oxyfluorure $2KFl.VaOFl^2$ ressemble au précédent : on l'obtient en employant dans la préparation un excès de fluorure alcalin.

L'oxyfluorure sodico-vanadique $3NaFl.3VaOFl^2.2H^2O$ se prépare en mélangeant des solutions de fluorure de sodium et d'oxyfluorure vanadique; c'est un précipité cristallin d'un bleu clair.

AD. F.

Combinaisons fluorées du vanadium et de ses analogues les plus rapprochés (III); **E. PETERSEN** [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. 40, p. 271-296]. — La dissolution d'acide vanadique dans l'acide fluorhydrique est colorée en jaune verdâtre; elle abandonne par évaporation un résidu coloré en brun.

Oxytrifluorure vanadico-potassique $2KFl.VaOFl^3$. — Lorsqu'on mélange une solution fluorhydrique d'acide vanadique avec une solution de fluorure de potassium, on obtient un précipité blanc cristallin, qui paraît constituer une combinaison de fluorure de potassium et de pentafluorure vanadique; par dessiccation, ce sel s'altère, perd son éclat, et tend à jaunir : le produit de la dessiccation à l'air libre répond à la formule ci-dessus.

Sel $4KFl.VaFl^5.VaOFl^3$. — Les eaux-mères du précédent laissent spontanément déposer au bout de quelques heures des aiguilles blanchâtres, très fines, répondant à cette formule. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique; l'auteur lui donne le nom d'*oxytrifluo-pentafluorurevanadico-potassique*.

Oxytrifluorure hydro-potassico-vanadique $HFl.3KFl.2VaOFl^3$. — On dissout au bain-marie l'un ou l'autre des deux sels précédents dans l'acide fluorhydrique; on obtient par refroidissement un dépôt de petits octaèdres microscopiques, à éclat soyeux, répondant à cette composition.

Dioxyfluo-oxytrifluorurepotassico-vanadique

$$3KFl.VaOFl^3.VaO^2Fl.$$

Précipité cristallin obtenu en mélangeant des solutions bouillantes de fluorure de potassium et du sel précédent.

Dioxyfluorure potassico-vanadique $2KFl.VaO^2Fl$. — Cristaux prismatiques à 8 pans, d'un jaune paille, peu solubles dans l'eau. On peut le préparer : par l'action d'une quantité convenable de potasse sur la solution fluorhydrique d'acide vanadique ; par l'action du fluorure de potassium sur le résidu de l'évaporation de la solution fluorhydrique d'acide vanadique; par la dissolution à chaud de l'hydrate d'acide vanadique dans une solution de fluorure de potassium acidulée par l'acide fluorhydrique.

Dioxyfluorurepotassico-vanadique $3KFl.2VaO^2Fl$. — On l'obtient par cristallisation du précédent dans l'eau; il forme des agrégats cristallins d'un jaune clair.

Oxytrifluorure hydro-ammonico-vanadique

$$3HFl.9AzH^4Fl.5VaOFl^3.$$

Grands cristaux prismatiques incolores et mats, obtenus par addition de fluorure d'ammonium à la solution fluorhydrique d'acide vanadique, ou encore par la dissolution au bain-marie dans l'acide fluorhydrique du dioxyfluorure ammonico-vanadique.

Dioxyfluorure ammonico-vanadique $3AzH^4Fl.VaO^2Fl$. — Cristaux octaédriques, d'un jaune d'or, obtenus par addition de la quantité convenable d'ammoniaque à la dissolution fluorhydrique d'acide vanadique, ou encore par la dissolution de l'hydrate d'acide vanadique dans une solution légèrement fluorhydrique de fluorure d'ammonium.

Dioxyfluorure hydro-ammonico-vanadique

$$HFl.7AzH^4Fl.4VaO^2Fl.$$

Ce sel se produit lorsqu'on concentre au bain-marie une solution aqueuse du précédent, et il se dépose en petits cristaux nacrés groupés en amas sphériques; il est blanc et se dissout dans l'eau en jaune.

Pentoxyde de niobium et fluorure de potassium. — En fondant au creuset de platine des proportions convenables de fluorure de potassium et de pentoxyde de niobium, et en reprenant par l'eau le produit de la réaction, on obtient des produits cristallins, insolubles dans l'eau, et répondant, suivant les conditions de l'expérience, à l'une ou à l'autre des deux formules $2Nb^2O^5.3KFl.5H^2O$ et $Nb^2O^5.KFl.3H^2O$. AD. F.

Sur la formation d'ozone dans les combustions vives; O. LOEW. (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3325). — M. L. Ilosvay a récemment publié (*Bull.*, 3e s., t. **2**, p. 377-387) un mémoire

dans lequel il dit que l'ozone ne prend jamais naissance dans les combustions vives. Ceci n'est pas rigoureusement exact : habituellement il en est ainsi parce que l'ozone se détruit à la température élevée de la flamme. Mais l'ozone apparaît en réalité si l'on refroidit brusquement la flamme ; ainsi, il suffit de souffler vivement avec un soufflet, dirigé horizontalement dans la flamme d'un bec Bunsen, pour qu'on puisse sentir bientôt une forte odeur d'ozone. L. B.

CHIMIE ORGANIQUE.

Alcool vinylique, impureté constante de l'éther éthylique ; Th. POLECK et K. THÜMMEL [*Arch. d. Pharm.* (3), t. **27**, p. 961-995]. — L'éther éthylique, quelle que soit sa provenance, renferme toujours de l'alcool vinylique, qui se produit pendant sa préparation par une oxydation due à l'oxygène atmosphérique, avec formation simultanée de peroxyde d'hydrogène : ce dernier corps, l'ozone, l'acide chromique, transforment d'ailleurs partiellement l'éther en alcool vinylique. Cette formation de l'alcool vinylique aux dépens de l'éther peut être représentée par le schéma

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH^2 \\ CH^3\text{-}CH^2 \end{matrix} > O + O^3 = \begin{matrix} CH^2{=}CH\text{-}OH \\ CH^2{=}CH\text{-}OH \end{matrix} + H^2O^2.$$

L'alcool vinylique peut être enlevé à l'éther : par des lavages répétés à l'eau, par agitation avec une solution alcaline d'oxychlorure de mercure, par l'action du brome, par contact avec de la potasse solide, enfin par distillation avec la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine enlève à l'éther son alcool vinylique en formant le composé $C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH\text{-}C^2H^3$, identique avec l'hydrazone de l'aldéhyde ordinaire, ou peut-être tautomère avec ce composé.

La solution alcaline d'oxychlorure de mercure, préparée en mélangeant 1 volume d'une solution saturée de chlorure mercurique avec 4-5 volumes d'une solution saturée de bicarbonate de potassium, enlève à l'éther son alcool vinylique en donnant un précipité blanc, amorphe, ayant pour composition $C^2H^3.Hg^3Cl^3O^2$ et pour constitution (?) $CH^2{=}CH\text{-}O\text{-}Hg\text{-}O\text{-}Hg\text{-}HgCl^2$. Cette combinaison se détruit par les acides en donnant des produits de polymérisation de l'alcool vinylique, à points d'ébullition élevés.

L'oxychlorure mercuro-vinylique se dédouble par ébullition avec la potasse en donnant un composé soluble et un produit insoluble. Le composé soluble peut être reprécipité de sa solution alcaline par l'acide nitrique : il forme alors une poudre blanche, insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique, dans l'ammoniaque et dans les carbonates alcalins, soluble dans la potasse, et ayant pour formule $C^2H^2.Hg^2Cl^2$.

Le composé insoluble dans la potasse est une poudre d'un vert foncé, presque noire, ayant pour formule $C^2H[Hg^2(OH)^2]^2$. Chauffé, il détone violemment à 160°. Ce corps donne avec l'acide acétique un acétate $C^2H[Hg^2(C^2H^3O^2)^2]^2$ en aiguilles microscopiques insolubles dans l'alcool et dans l'éther, qui régénère par la potasse le composé explosif.

L'oxychlorure mercuro-vinylique donne : avec le brome, du bromal et du bromoforme ; avec l'iode, de l'iodoforme ; avec l'iodure de potassium, de la potasse ; avec l'hydrogène sulfuré, de la thio- et de la trithioaldéhyde ; avec le sulfure d'ammonium, de l'acétamide.

Oxydé par l'acide chromique ou par le permanganate, il donne de l'acide carbonique, de l'acide formique et surtout de l'acide acétique.

Cet oxychlorure mercuro-vinylique est analogue au composé obtenu par M. Kutscheroff au moyen de l'allylène et du chlorure mercurique, et qui a pour formule $(C^3H^4)^2 3HgO.3HgCl^2$.

Enfin, l'éther donne ordinairement avec la potasse une coloration jaune ou brune, qui est due à l'alcool vinylique, tandis que le dépôt d'iode qu'il détermine dans l'iodure de potassium est dû à l'eau oxygénée qu'il contient. AD. F.

Sur la propylamine; S. GABRIEL et W.-E. LAUER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 87). — La γ-*bromopropylphtalimide* est aisément dédoublée par l'acide bromhydrique en acide phtalique et bromhydrate de γ-*bromopropylamine* $CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2.HBr$.

La potasse agit également sur la γ-*bromopropylphtalimide*. La réaction est la suivante :

$$C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}}{>}Az(CH^2)^3Br + 2KOH = KBr + C^6H^4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{-}AzH\text{-}(CH^2)^3OH}{CO^2K}}.$$

Le sel de potassium de l'acide γ-*oxypropylphtalamique* qui prend naissance, décomposé par l'acide chlorhydrique étendu, donne naissance à l'acide qui, chauffé pendant trois à quatre heures

à 135-145°, donne la *γ-oxypropylphtalimide*, qu'on peut faire cristalliser dans l'eau bouillante.

Le sulfhydrate de potassium réagit sur la *γ-bromopropylphtalimide* en donnant la *γ-propylmercaptophtalimide*

$$C^8H^4O^2{=}Az(CH^2)^3SH,$$

qui fond à 46-48°. Cette dernière, chauffée à 180° pendant trois à quatre heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, est dédoublée en acide phtalique et chlorhydrate de *γ-amidopropylmercaptan* $HS\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH^2\text{-}HCl$. Ce dernier fond à 69°.

La même γ-bromopropylphtalimide donne, avec le sulfocyanate de potassium, la *γ-sulfocyanopropylphtalimide*

$$C^8H^4O^2{=}Az(CH^2)^3SCAz.$$

L'action de la potasse étendue, puis de l'acide chlorhydrique étendu, sur ce produit donne une substance de composition $C^{22}H^{24}Az^2S^2O^6$, qui fond à 136° et qui doit avoir pour constitution :

$$C^6H^4{<}{\begin{matrix}COOH\\ CO\text{-}AzH\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}S\text{-}S\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}AzH\text{-}CO\end{matrix}}\begin{matrix}COOH\\ \end{matrix}{>}C^6H^4.$$

Effectivement l'acide chlorhydrique le dédouble en acide phtalique et chlorhydrate de *dipropylamido-γ-disulfure*

$$AzH^2\text{-}(CH^2)^3\text{-}S^2\text{-}(CH^2)^3\text{-}AzH^2.2HCl.$$

Ce chlorhydrate fond à 218-219° ; le *picrate* de la même base fond à 145-146°.

Le *bromhydrate de γ-bromopropylamine*, dont nous avons plus haut indiqué la formation, est transformé par le sulfate d'argent en acide *γ-amidopropylsulfurique* $AzH^2CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}O\text{-}SO^3H$, fondant à 221°.

Ce même sel se combine au sulfure de carbone pour donner un composé de constitution :

```
          S
        /   \
  CH²         C.SH
   |          ||
  CH²         Az
        \   /
         CH²
```

qui fond à 132° et que l'auteur appelle la *μ-mercaptopenthiazoline*. L'eau de brome l'oxyde en le transformant en acide *γ-amidopropylsulfureux* $AzH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}SO^3H$. Cet acide fond à 243°.

Si l'on dissout des quantités équivalentes de bromhydrate de γ-bromopropylamine et de sulfocyanate de potassium et que l'on chauffe le mélange au bain-marie, il se forme du bromure de potassium et une substance fondant à 135-136°.

La réaction est la suivante :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ CH^2 \end{array} \!\!\!\!\!\! \begin{array}{c} S \\ \searrow C{=}AzK \\ \diagup AzH^2 \\ CH^2 \end{array} = KBr + \begin{array}{c} S \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C{=}AzH \\ CH^2 \diagdown \quad \diagup AzH \\ CH^2 \end{array}$$

Les auteurs nomment la nouvelle substance *triméthylène-pseudosulfo-urée*. Elle est isomère avec la *triméthylènesulfo-urée* $CH^2{<}{\begin{array}{l}CH^2\text{-}AzH\\CH^2\text{-}AzH\end{array}}{>}CS$, qui fond à 198°.

Leurs picrates ont également des points de fusion très différents.

Si l'on remplace le sulfocyanate par le cyanate de potassium, on obtient la *triméthylènepseudo-urée*, qui fond à 200°. L. BV.

Sur la diéthylènediamine; J. SIEBER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 326). — On obtient aisément la *diéthylènediamine* ou *pipérazine* dans l'action du bromure d'éthylène sur l'éthylènediamine. Elle bout à 168-175°. L'auteur a préparé le *chlorhydrate*, le *chloroplatinate*, le *chloromercurate* et le *picrate* de cette base. Il conclut de la comparaison de ces sels avec les sels correspondants de l'*éthylène-imine* et de la *spermine*, que ces bases sont différentes. L. BV.

Préparation des anhydrobases des amidomercaptans de la série grasse; S. GABRIEL et P. HEYMANN (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 157). — Hofmann a montré que les ortho-amidomercaptans aromatiques réagissaient sur les anhydrides et les chlorures acides, suivant l'équation :

$$C^6H^4{<}{\begin{array}{l}AzH^2\\SH\end{array}} + R\text{-}COCl = HCl + H^2O + C^6H^4{<}{\begin{array}{l}Az\\S\end{array}}{>}C\text{-}R.$$

P. Jacobson a obtenu les mêmes corps en oxydant les thioanilides aromatiques :

$$C^6H^5{\diagup}AzH{\diagdown}CS\text{-}C^6H^5 + O = C^6H^4{<}{\begin{array}{l}Az\\S\end{array}}{>}C\text{-}C^6H^5 + H^2O.$$

L'auteur obtient des corps analogues en faisant réagir les bibromures alcooliques sur les thioamides aromatiques :

$$\begin{array}{l}CH^2Br\\CH^2Br\end{array} + \begin{array}{l}HS\\ \quad\searrow C\text{-}C^6H^5\\ \quad\| \\ \quad AzH\end{array} = 2HBr + \begin{array}{c} S \\ CH^2 \diagup \quad \diagdown C\text{-}C^6H^5 \\ | \qquad\quad \| \\ CH^2 \text{———} Az \end{array}$$

Quand on fait réagir la thiobenzamide et le bromure d'éthylène, il se fait une base bouillant à 275-277°, que l'auteur nomme la *μ-phénylthiazoline*.

Cette constitution est établie par son oxydation : l'eau de brome la transforme en acide benzoïque et en taurine. L. BV.

Synthèse de quelques glycérines au moyen de l'acide hypochloreux ; S. REFORMATZKY [*Journ. prakt. Ch.* (2), t. **40**, p. 396-419]. — *Glycérine dérivée de l'allyldiméthylcarbinol.* — On ajoute peu à peu une solution aqueuse d'acide hypochloreux exempte de chlore à de l'allyldiméthylcarbinol refroidi à 0°, jusqu'à odeur persistante du réactif. On ajoute une trace d'hyposulfite de sodium, on filtre et on épuise par l'éther : on obtient ainsi un liquide sirupeux constituant vraisemblablement le mélange des deux chlorhydrines $(CH^3)^2C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CHCl\text{-}CH^2OH$ et $(CH^3)^2{=}C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl$. Ce mélange est traité en solution éthérée par la potasse pulvérisée ; la réaction terminée, on filtre, on chasse l'éther, et on fait bouillir le résidu avec de l'eau jusqu'à dissolution complète. Par concentration au bain-marie, on obtient la glycérine $C^6H^{14}O^3$, liquide incolore, épais, bouillant vers 198° sous une pression de 60-65 millimètres. Ce corps a une saveur sucrée.

L'*éther acétique* $C^6H^{11}(OC^2H^3O)^3$ est un liquide assez mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Oxydée par l'acide nitrique, cette glycérine donne un acide qui n'a pas été isolé à l'état de pureté, mais dont le sel de calcium, gommeux, paraît répondre à la formule $(C^6H^{11}O^4)^2Ca$. L'oxydation par le permanganate conduit, au contraire, à un acide oxyvalérianique, qui paraît identique avec l'acide $(CH^3)^2\text{-}C(OH)\text{-}CH^2\text{-}CO^2H$ de MM. M. et A. Saytzeff.

Glycérine dérivée de l'allyldiéthylcarbinol. — Même préparation que pour la précédente. Liquide bouillant à 204-207° sous 50-60 millimètres et répondant à la formule $C^8H^{15}(OH)^3$. L'*éther acétique* $C^8H^{15}(OC^2H^3O)^3$ est une huile insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

Glycérine dérivée de l'allylméthylpropylcarbinol. — Même préparation que pour les précédentes. Liquide sirupeux, incolore, soluble dans l'alcool et dans l'eau, insoluble dans l'éther, bouillant à 210° sous 60 millimètres et répondant à la formule $C^8H^{15}(OH)^3$. L'*éther acétique* $C^8H^{15}(OC^2H^3O)^3$ est un liquide assez mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'auteur ajoute en terminant qu'il n'est pas parvenu à obtenir la

glycérine décylique, dérivée de l'allyldipropylcarbinol. L'hydratation directe du diallylcarbinol, par ébullition avec les acides dilués, ne lui a pas non plus permis de préparer la glycérine heptylique.

AD. F.

Sur quelques aldéhydes acétoniques; L. CLAISEN et L. MEYEROWITZ (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3273). — Tandis que les cétoaldéhydes de formule générale $RCOCH^2CHO$, obtenues par l'action du formiate d'éthyle et de l'éthylate de sodium sur une méthylacétone, sont instables et se polymérisent spontanément en donnant un dérivé trisubstitué de la benzine leurs dérivés alcoylés RCO.CHR.CHO sont stables et peuvent même être parfois distillés sans décomposition.

L'*aldéhyde α-propionylpropionique* $C^2H^5.CO.\overset{CH^3}{\underset{C.CHO}{|}}$ se prépare en partant de la diéthylcétone et en opérant à froid. Elle bout entre 75 et 85° ($H = 45\text{-}50^{mm}$) et cristallise en tables épaisses fusibles à 40° et solubles dans les dissolvants usuels. En petite quantité, elle peut être distillée à la pression ordinaire et bout alors à 164-166°.

Avec l'acétate de cuivre, elle donne un sel soluble dans l'alcool et la benzine et de formule $(C^6H^9O^2)^2Cu$. Il fond à 167°.

Elle se combine également au gaz ammoniac sec en donnant un sel peu stable $C^6H^9O^2AzH^4$.

La phénylhydrazine la convertit en méthyléthylphénylpyrazol,

```
         Az-C6H5
          /  \
   C2H5C      Az
        ||    ||
   CH3C -------CH
```

qui bout à 182-184°.

La phényléthylcétone fournit de même l'*aldéhyde α-benzoylpropionique*, qui fond à 118-119° et se dissout facilement dans les alcalis et les carbonates alcalins.

Elle se combine à l'aniline en perdant cependant une molécule d'eau et donne le composé $C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH(CH^3)\text{-}CHAzC^6H^5$, fusible à 132°.

L'*aldéhyde α-benzoylbutyrique* $C^6H^5COCH(C^2H^4)CHO$ se prépare d'une façon analogue ; elle fond à 86-87° et donne une anilide fusible à 120°.

L'*aldéhyde benzoylphénylacétique*, obtenue en partant de la désoxybenzoïne, fond à 110° et présente des propriétés analogues.

La réaction de l'éther formique et de l'éthylate de sodium réussit

donc avec les acétones de formule $RCOCH^3$ et $RCOCH^2R'$, mais non avec les acétones RCOCHR'R'', ainsi que le montre l'exemple de l'isopropylphénylcétone, qui est restée inaltérée dans ces conditions. O. S. P.

Sur l'oxydation des acétones au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline; C. GLÜCKSMANN (*Mon. f. Ch.*, t. 10, p. 770-783). — *Acide triméthylpyruvique* $(CH^3)^3C-CO-CO^2H$. — On l'obtient en oxydant la pinacoline (20 p.) par le permanganate de potassium (60 p.) en solution alcaline (NaOH, 20 p. H^2O, 2000 p.). On filtre, on neutralise par l'acide sulfurique, on concentre au bain-marie, puis on acidule par l'acide sulfurique et on épuise par l'éther. Celui-ci abandonne le nouvel acide en cristaux fusibles à 90-91°, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau bouillante et dans l'éther, assez solubles dans la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone. Il est volatil avec la vapeur d'eau et distille sans altération sensible à 185-185°,5 sous 747mm,4.

Les eaux-mères de l'acide triméthylpyruvique renferment de l'acide triméthylacétique. L'acide triméthylpyruvique fournit, avec la phénylhydrazine, une *hydrazone* $(CH^3)^3C-C(Az^2H.C^6H^5)-CO^2H$, qui cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, fusibles avec décomposition à 157-158°. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0, cette hydrazone régénère en partie l'acide triméthylpyruvique; elle fournit en même temps un composé neutre et réducteur qui n'a pas été isolé, et qui est peut-être l'aldéhyde triméthyléthylique.

Le *triméthylpyruvate de calcium* $(C^6H^9O^3)^2Ca + 3H^2O$ est une masse cristalline blanche, asbestoïde, qui perd à 120° 1,5 H^2O.

Le *sel de sodium* $C^6H^9O^3Na$ forme de longues lames incolores rès solubles.

Le *sel d'argent* $C^6H^9O^3Ag$ est en houppes brillantes.

Le *sel de zinc* est un précipité blanc confusément cristallin; le *sel de cuivre*, un précipité bleu nettement cristallin.

Oxydé par l'oxyde d'argent, l'acide triméthylpyruvique se dédouble en acides carbonique et triméthylacétique; il en est de même si l'on emploie un mélange d'acide sulfurique et de dichromate de potassium.

Réduit par l'amalgame de sodium en solution alcaline, l'acide triméthylpyruvique se convertit en *acide β-triméthyl-α-oxypropionique* $(CH^3)^3C-CHOH-CO^2H$. On isole ce dernier en acidulant

par l'acide sulfurique le produit de la réaction et en épuisant par l'éther. Le nouvel acide forme des cristaux brillants, paraissant clinorhombiques, fusibles à 87-88°. Il fournit un sel de calcium très soluble et incristallisable; le sel d'argent a pour formule $C^6H^{11}O^3Ag$; les sels de cuivre et de zinc sont des précipités cristallins peu solubles. On n'a pas pu obtenir de dérivé acétylé cristallisé.

AD. F.

Sur l'acide γ-amidobutyrique; S. GABRIEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3335). — On sait que la phtalimide potassée réagit aisément sur les dibromures alcooliques en donnant des composés de formule générale $C^8H^4O^2{=}Az(CH^2)^nBr$.

Ces dérivés échangent à leur tour aisément leur halogène avec OH, SH, SCAz, SeCAz, $AzHC^6H^5$, suivant qu'on les traite par la potasse, le sulfhydrate de potassium, le sulfocyanate de potassium, le séléniocyanate de potassium ou l'aniline.

En particulier, le bromure de triméthylène donne aisément la combinaison $C^8H^4O^2{=}Az-CH^2-CH^2-CH^2Br$. Si on veut dans cette combinaison remplacer Br par CAz, on peut la traiter par le cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique, mais le rendement est mauvais par suite de la formation d'acide cyanhydrique. On obtient plus aisément le corps $C^8H^4O^2{=}Az-CH^2-CH^2-CH^2-CAz$, en traitant la phtalimide potassée par le γ-*bromobutyronitrile* $CH^2Br-CH^2-CH^2-CH^2-CAz$, que l'on obtient aisément, quoique avec des rendements inférieurs à 20 0/0, en décomposant 1 molécule de bromure de triméthylène par 1 molécule de cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique.

Le γ-*bromobutyronitrile* bout à 205°; il se combine avec la phtalimide potassée en donnant la γ-*cyanopropylphtalimide*, qui fond à 80,5-81°,5. La réaction se fait en chauffant le mélange au bain d'huile à 150° pendant une heure.

La décomposition de la γ-*cyanopropylphtalimide* par l'acide chlorhydrique ordinaire se fait à la température d'ébullition de ce dernier. Il se forme de l'acide phtalique et de l'*acide γ-amidobutyrique :*

$$C^8H^4O^2{=}Az(CH^2)^3CAz + 4H^2O = C^6H^4(CO^2H)^2 + AzH^3 + AzH^2(CH^2)^3CO^2H.$$

L'acide γ-amidobutyrique est assez difficile à purifier ; il est très soluble dans l'eau et fond à 183-184° en bouillonnant. Il perd alors 1 molécule d'eau. Si on le maintient fondu tant qu'il se dégage de l'eau, et qu'on distille ensuite, il passe à 245° une huile incolore

qui constitue un anhydride interne, qui a sans doute pour constitution :

```
        AzH
CH²/    \CO
   |     |
CH²-----CH²
```

Cette constitution, qui fait de cet anhydride l'*α-pyrrolidone*, est appuyée par les expériences tout à fait analogues qui ont été faites par C. Schotten sur l'acide *δ-amidovalérianique*.

La pyrrolidone cristallise ; elle fond ensuite à 25-28°. Elle est très soluble dans l'eau et même hygroscopique. Ses cristaux absorbent l'eau de l'atmosphère, tombent en déliquescence, puis cristallisent à nouveau en donnant l'hydrate $C^4H^7AzO + H^2O$, qui fond à 35° et perd son eau dans le dessiccateur.

L'auteur se propose de comparer son acide *γ-amidobutyrique* avec celui obtenu par Schotten dans l'oxydation de la pipéridine par l'acide nitrique fumant (*Bull.*, t. **38**, p. 243, t. **40**, p. 343, t. **45**, p. 22). L. BV.

Réduction d'acides du groupe des sucres ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2204.) — La transformation du groupe carboxyle en groupe aldéhydique au moyen de l'hydrogène naissant, qui semble impossible avec les acides ordinaires, se fait au contraire très facilement avec les acides dérivés des sucres.

C'est ainsi que, si l'on traite à froid une solution aqueuse d'acide gluconique par l'amalgame de sodium, et si l'on neutralise de temps en temps par l'acide sulfurique, on obtient un liquide réducteur de la liqueur de Fehling, qui renferme très probablement du dextrose, et donne avec la phénylhydrazine de la phénylglucosazone pure.

L'acide mannonique, dont il sera question dans le mémoire qui suit, et dont la lactone cristallise très bien, réduit de même par l'amalgame de sodium, fournit le mannose ; le rendement est de 40 0/0 de la lactone employée. En prolongeant la réduction, le sucre disparaît et est transformé en mannite. Les acides arabinose-carbonique, mannose-carbonique, rhamnose-carbonique, présentent la même propriété.

Les acides polybasiques du même groupe peuvent être réduits d'une manière analogue. L'acide saccharique fournit un corps réducteur, qui est très probablement l'acide glycuronique. Par contre, il a été impossible à l'auteur de transformer les acides glycérique, tartrique, malique en aldéhydes ; de sorte que la pro-

priété d'être réduits par l'amalgame de sodium semble être en relation avec la facilité plus ou moins grande avec laquelle ces acides fournissent des lactones.

La science ne possédait jusqu'ici qu'une seule remarque isolée sur ce sujet. Elle est due à Kiliani, qui a remarqué que la dilactone de l'acide métasaccharique, réduite par l'amalgame de sodium, est transformée en mannite; ce chimiste n'avait pu constater la formation d'une aldéhyde réductrice intermédiaire, parce que la dilactone elle-même réduit la liqueur de Fehling. Scheibler a également annoncé, en 1883, que l'amalgame de sodium réduit la saccharine, mais sans étudier le produit de la réaction, qui, suivant l'auteur, serait un isomère du rhamnose (isodulcite).

L'auteur fait remarquer de quelle utilité cette réaction peut être dans la sýnthèse des sucres. D'après les travaux de Kiliani, on peut fixer de l'acide cyanhydrique sur les sucres, pour les transformer en acides plus riches en carbone; la réduction par l'amalgame de sodium permet de transformer à leur tour ces acides en sucres correspondants. A. FB.

Sur le mannose (4e mémoire); **E. FISCHER** et **J. HIRSCHBERGER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3218). — Le mannose, qui a la même constitution que le dextrose, fournit, lorsqu'on l'oxyde par l'eau de brome, un acide de la formule $C^6H^{12}O^7$, qui est différent des acides de même composition connus jusqu'ici, et que les auteurs appellent acide *mannonique*. Depuis que les auteurs ont montré l'identité du mannose et du séminose, sucre extrait par M. Reiss de l'ivoire végétal (fruit du *Phytelephas macrocarpa*), il leur a été facile de se procurer, en partant de cette matière première, des quantités considérables de mannose, et de continuer l'étude de ce sucre.

Sucre extrait de l'ivoire végétal. — Les auteurs se proposant de préparer l'hydrazone ou des dérivés du mannose, ont modifié comme il suit la méthode de préparation de M. Reiss. On chauffe pendant 6 heures au bain-marie les débris tamisés d'ivoire végétal avec 2 fois leur poids d'acide chlorhydrique à 6 0/0. On obtient une liqueur brune qui peut servir, après traitement au noir animal, à la préparation de l'hydrazone : il suffit de la neutraliser par la soude et d'y ajouter à froid un excès d'acétate de phénylhydrazine. On obtient ainsi en hydrazone 37 0/0 du poids d'ivoire végétal employé, ce qui répond à 25 0/0 de sucre. Le sucre régénéré par cette hydrazone a un pouvoir rotatoire

$[\alpha]_D = + 14°,36$; à un sucre pur dérivé de la mannite correspond un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = + 12°,96$.

Si l'on veut transformer le sucre en son acide carbonique, on neutralise par le carbonate de plomb la solution chlorhydrique provenant du traitement de l'ivoire végétal; on filtre, on précipite le plomb par le carbonate de sodium, on évapore au bain-marie et on épuise par l'alcool. Le résidu de l'évaporation de l'alcool est traité directement par l'acide cyanhydrique, et fournit l'acide mannose-carbonique.

Acide mannonique. — On dissout 1 p. de mannose dans 5 p. d'eau, et on ajoute 2 p. de brome; on agite fréquemment; lorsque tout le brome est dissous, on laisse encore le mélange abandonné à lui-même pendant 24 heures et on chasse le brome par ébullition. On traite ensuite la solution par l'oxyde d'argent, on précipite l'argent dissous par l'hydrogène sulfuré. L'évaporation de la liqueur fournit un sirop incristallisable; les sels de l'acide ne cristallisent pas davantage. Mais en traitant l'acide mannonique par l'acétate de phénylhydrazine, on le transforme en hydrazide cristallisable, qu'on décompose par l'eau de baryte. L'acide, séparé de son sel de baryum, et concentré au bain-marie, fournit une lactone qui cristallise bien.

On arrive également à l'acide mannonique en partant de l'ivoire végétal. On traite 1 kilog. de débris par 2 kilog. d'acide chlorhydrique à 6 0/0; on chauffe la masse à 100° pendant 6 heures. Dans une portion de la liqueur, décolorée au noir animal, on dose le mannose à l'état d'hydrazone, et au reste de la liqueur on ajoute 2 p. de brome pour 1 p. de mannose; pour 1 kilog. d'ivoire végétal, il faut en moyenne 500 gr. de brome. Au bout de deux à trois on chasse le brome par évaporation et on neutralise la liqueur jours, par le carbonate de plomb; on filtre et on précipite par l'acétate de plomb. On chauffe la liqueur filtrée pendant 4 heures au bain-marie avec de la phénylhydrazine et de l'acide acétique à 50 0/0 (200 gr. par 1 kil. d'ivoire végétal). Après refroidissement, on sépare l'hydrazide formée, on la lave à l'eau et à l'alcool, on décolore sa solution dans l'eau chaude, au noir animal, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi de petits prismes incolores, répondant à la formule $C^{12}H^{18}Az^{2}O^{6}$, qui fondent en se décomposant à 214-216°; ils sont très solubles dans l'eau chaude, peu solubles dans l'eau froide et l'alcool, et présentent la plus grande analogie avec les hydrazides des acides gluconique et arabinose-carbonique.

Pour isoler l'acide, on traite cette hydrazide par 30 fois son poids d'eau de baryte à 10 0/0, et on fait bouillir la solution pen-

dant une demi-heure ; on enlève la phénylhydrazine au moyen de l'éther, et on décompose le sel de baryum à l'ébullition par l'acide sulfurique. La liqueur filtrée, décolorée au noir animal et évaporée à consistance sirupeuse, fournit une masse cristalline brune, qu'on purifie en la lavant à l'alcool froid. Par cristallisation dans l'alcool chaud, on obtient la lactone mannonique $C^6H^{10}O^6$ à l'état d'aiguilles étoilées incolores, fusibles à 149-153°, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool chaud. Ses solutions sont dextrogyres : $[\alpha]_D = +53°,81$. Bouillie avec les carbonates, la solution de lactone fournit des sels d'acide mannonique. Les auteurs ont étudié les sels de *calcium*, de *strontium* et de *baryum*.

L'acide mannonique diffère de l'acide mannitique, qui a été obtenu par Gorup dans l'oxydation de la mannite par la mousse de platine, et dont la formule $C^6H^{12}O^7$ n'est d'ailleurs pas nettement établie, en ce qu'il ne réduit pas, comme cet acide, la liqueur de Fehling.

Oxydée par l'acide azotique, la lactone de l'acide mannonique fournit un acide bilasique différent des acides saccharique, métasaccharique et isosaccharique. Il donne avec la phénylhydrazine une dihydrazide $C^{18}H^{22}Az^4O^6$; son sel de calcium cristallise et est peu soluble dans l'eau.

Fermentation du mannose. — La levure de bière fait subir au mannose la fermentation alcoolique. Le produit acide du traitement de l'ivoire végétal, neutralisé par la craie, fermente très bien lui-même; vu le prix peu élevé des débris de cet ivoire, on peut songer à les utiliser pour la fabrication de l'alcool.

Mannose et chlorure d'acétyle. — Le sucre, soigneusement débarrassé d'eau et d'alcool, arrosé de 5 fois son poids de chlorure d'acétyle, se dissout au bout de 12 heures. En ajoutant de l'éther, on précipite des produits colorés. La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, fournit un sirop qu'on redissout dans l'éther; on évapore de nouveau la solution après l'avoir lavée avec du carbonate de sodium. On obtient un sirop incristallisable, peu soluble dans l'eau, que la chaleur décompose en acide acétique, acide chlorhydrique et mannose. Ce procédé ne permet donc pas de transformer le mannose en dextrose. A. FR.

Synthèse du mannose et du lévulose ; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 370). — La lactone de l'acide mannonique, qui a été décrite dans le mémoire précédent, ressemble tellement à la lactone de l'acide arabinose-carbonique, découverte par Kiliani, qu'il faudrait considérer les deux corps comme iden-

tiques, s'ils ne différaient au point de vue optique; le premier est en effet dextrogyre, le second lévogyre; mais leurs pouvoirs rotatoires sont les mêmes : $[\alpha]_D = +53°,81$ pour le premier; $[\alpha]_D = -54°,8$ pour le second. On pourait dès lors penser qu'il n'y a entre les deux lactones qu'une isomérie optique; l'expérience vérifie cette hypothèse : les deux lactones en solution aqueuse se combinent pour donner un corps inactif, qui fournit des sels inactifs, et peut, dans certaines conditions, être scindé en ses deux composants actifs.

En employant la méthode de réduction par l'amalgame de sodium, indiquée dans les pages qui précèdent, on peut transformer chacune de ces lactones en un sucre correspondant, et en alcool hexatomique si on pousse la réduction plus loin. C'est ainsi que la lactone de l'acide mannonique fournit le mannose et la mannite; la lactone arabinose-carbonique donne deux dérivés doués d'un pouvoir rotatoire inverse des précédents, et la lactone inactive conduit à deux dérivés inactifs. De là résulte l'existence de trois séries parallèles de corps correspondant à trois mannoses, dextrogyre (mannose ordinaire), inactif et lévogyre, que, pour simplifier le langage, l'auteur désigne par les initiales *d.* (dextrogyre), *i.* (inactif), *l.* (lévogyre), quel que soit d'ailleurs le pouvoir rotatoire de ces dérivés. En effet, la considération du sens dans la rotation que déterminent ces dérivés et l'introduction de ce sens de la notation pourrait donner lieu à des confusions, car il arrive que l'hydrazone et l'osazone correspondant au mannose dextrogyre sont lévogyres et que l'hydrazone et l'osazone correspondant au mannose lévogyre sont dextrogyres. L'initiale qui accompagne chaque composé n'indique donc pas toujours le sens de sa rotation, mais la série à laquelle il appartient.

L'existence du mannose inactif permet d'établir la nature de l'α-acrose. Ce sucre a été obtenu par trois méthodes différentes, en partant du bromure d'acroléine, du glycérose ou de l'aldéhyde formique, et isolé dans les trois cas à l'état d'osazone. Cette osazone, traitée par l'acide chlorhydrique, a été transformée en α-acrosone, et ce dernier composé fournit par réduction un sucre fermentescible, qu'une nouvelle réduction transforme en alcool hexatomique, l'α-acrite. Cette α-acrite est bien, comme l'auteur l'avait prévu (*Bull.*, 3e série, t. 2, p. 139), la forme inactive de la mannite; elle est identique avec la mannite inactive correspondant au mannose inactif. A la même série inactive appartient l'α-acrosazone; mais l'osone, réduit par le zinc et l'acide acétique, fournit un sucre fermentescible différent du mannose inactif, d'une ma-

nière analogue à celle qui a permis d'obtenir, par réduction de la glucosone ordinaire, non pas le mannose dextrogyre, mais le lévulose (*Ibid.*, p. 138). Le sucre qui dérive de l'α-acrosone est le *lévulose inactif;* il en est de même, comme on le verra plus loin, de l'α-acrose obtenu par synthèse directe.

Série lévogyre (l.). — *Mannose* (l.). — On part de la lactone arabinose-carbonique. On la réduit à froid, en solution aqueuse à 10 0/0, maintenue constamment acide par l'acide sulfurique, au moyen de l'amalgame à 2,5 0/0. On décolore au noir animal le liquide alcalin finalement obtenu, on le neutralise exactement par l'acide sulfurique, et on l'évapore jusqu'à ce que le sulfate de sodium commence à cristalliser. On verse la liqueur dans vingt fois son poids d'alcool bouillant, et on évapore la solution alcoolique au bain-marie après y avoir joint le produit de l'épuisement du sulfate de sodium par l'alcool. On obtient le mannose (l.) à l'état de sirop incolore, très soluble dans l'eau et l'alcool méthylique, peu soluble dans l'alcool absolu. L'auteur n'a pas obtenu ce sucre en quantité suffisante pour le purifier complètement et admet que son pouvoir rotatoire est le même que celui du mannose (d.).

L'hydrazone du mannose (l.) se dépose de sa solution dans 40 fois son poids d'eau bouillante en cristaux incolores, plus solubles que la combinaison (d.), qui fondent à 195°, en dégageant des gaz. Sa solution chlorhydrique est dextrogyre. L'acide chlorhydrique concentré la scinde à froid en phénylhydrazine et mannose (l.).

Phénylglucosazone (l.).—En chauffant au bain-marie l'hydrazone avec 2 fois son poids d'acétate de phénylhydrazine et 30 parties d'eau, on obtient un corps qui ressemble, à s'y méprendre, à la phénylglucosazone (d.) fournie par le mannose (d.), le lévulose et le dextrose. Il fond aussi à 205°; mais sa solution acétique est dextrogyre.

L'acide chlorhydrique concentré scinde cette osazone en phénylhydrazine et en osone. Ce dernier corps fournirait, sans aucun doute, par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, le *lévulose dextrogyre* dont la formation aux dépens du lévulose inactif sera décrite plus loin.

Action de la levure de bière sur le mannose (l.). — Ce sucre ne fermente pas dans les conditions où le mannose (d.) disparaît complètement, au bout de deux jours, en solution à 5 0/0.

Mannite (l.). — Le mannose (l.) est réduit par l'amalgame de sodium en solution aqueuse à 10 0/0, maintenue légèrement alcaline. On purifie la mannite (l.) obtenue en suivant la méthode em-

ployée plus haut pour l'obtention du mannose (l.). La mannite (l.) cristallise dans l'alcool méthylique comme la mannite ordinaire; elle fond 2° plus bas, à 163-164°; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling. En présence de borax, elle dévie le plan de la lumière polarisée à gauche.

Série inactive (i.). — *Acide mannonique* (i.). — On obtient la lactone de cet acide à l'état de masse cristalline rayonnée, incolore, en évaporant une solution aqueuse de lactone mannonique (i.) et de lactone arabinose-carbonique à poids égaux. Cette lactone est peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau chaude; elle fond un peu plus haut que ses composants, mais, comme pour eux, le point de fusion n'est pas fixe; il est situé à 149-155°. Sa saveur est sucrée, elle réduit la liqueur de Fehling; sa réaction est neutre. Elle forme des sels comme l'acide racémique. L'auteur a étudié son sel de *calcium*, $(C^6H^{11}O^7)^2Ca$. L'hydrazide, obtenue facilement en chauffant la lactone avec la phénylhydrazine et l'acide acétique, est peu soluble dans l'alcool et dans l'eau chaude; ses cristaux, qui ressemblent au sel marin, fondent à 230° en dégageant des gaz.

Dédoublement de l'acide mannonique (i.) : 1° *Par le penicillium glaucum.* — On dissout 1 gramme de lactone mannonique (i.) dans 100 grammes d'eau, on ajoute la quantité d'ammoniaque nécessaire pour neutraliser l'acide; on ajoute de plus 1 centimètre cube d'une solution de 0gr,1 de phosphate de potassium et 0gr,02 de sulfate de magnésium dans 100 centimètres cubes d'eau; on stérilise par ébullition et on ensemence avec des spores de penicillium. La mucédinée se développe très lentement à la température de 30-34°. La solution renferme au bout de quinze jours la lactone lévogyre de l'acide arabinose-carbonique; mais il est très difficile de la purifier. Il vaut mieux opérer comme il suit:

2° *Au moyen de la strychnine.* — On fait bouillir ensemble des solutions alcooliques de lactone et de strychnine. On obtient par évaporation de l'alcool, en même temps que de la strychnine et de la lactone, une masse cristalline composée de fines aiguilles, qui se dissout à l'ébullition dans l'alcool absolu; en faisant bouillir la solution pendant quelques instants, on détermine la précipitation d'arabinose-carbonate de strychnine. Il est facile de transformer ce sel en lactone arabinose-carbonique, fusible à 146-151°. Le mannonate (d.) de strychnine plus soluble cristallise quand on refroidit la solution à 0°, il régénère facilement la lactone (d.) mannonique. On arrive facilement à isoler l'acide mannonique (d.) à l'état de pureté en préparant son sel de morphine.

Mannose (i.). — Ce sucre présente les mêmes propriétés que le

mannose (l.) et se prépare de même. Son hydrazone est peu soluble et fond, en se décomposant, à 195°. Sa solution chlorhydrique est inactive.

Fermentation du mannose (i.) — Le mannose (i.) fermente facilement sous l'influence de la levure de bière en laissant comme résidu du mannose (l.) caractérisé par son hydrazone.

Phénylglucosazone (i.). — Fines aiguilles jaunes, dont la formation est assez lente, et qui présentent toutes les propriétés assignées antérieurement à l'α-acrosazone, avec laquelle elles sont identiques.

Mannite (i.) (*α-acrite*). — Le produit de la réduction du mannose (i.), obtenu comme la mannite (l.), fond à 168°, c'est-à-dire 3° plus haut que la mannite ordinaire, dont il diffère en outre par son inactivité optique. L'α-acrite, purifié par plusieurs cristallisations, présente exactement les mêmes propriétés; les deux corps sont identiques.

Distinction optique des combinaisons de la série mannitique. — L'auteur donne des détails, pour lesquels nous renvoyons au mémoire original, sur les précautions à observer dans l'étude des propriétés optiques des composés qui viennent d'être passés en revue. Il fait voir l'importance de l'étude optique des osazones, lorsque, comme dans le cas présent, leurs points de fusion et leur solubilité sont très voisins.

Constitution de l'α-acrose. — Comme il a été dit plus haut, l'α-acrite et la mannite (i.) ne sont qu'un seul et même corps, de même que l'α-acrosazone et la phénylglucosazone (i.). Il reste à voir laquelle des deux formules

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.COH \quad ou \quad CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH^2,OH$$

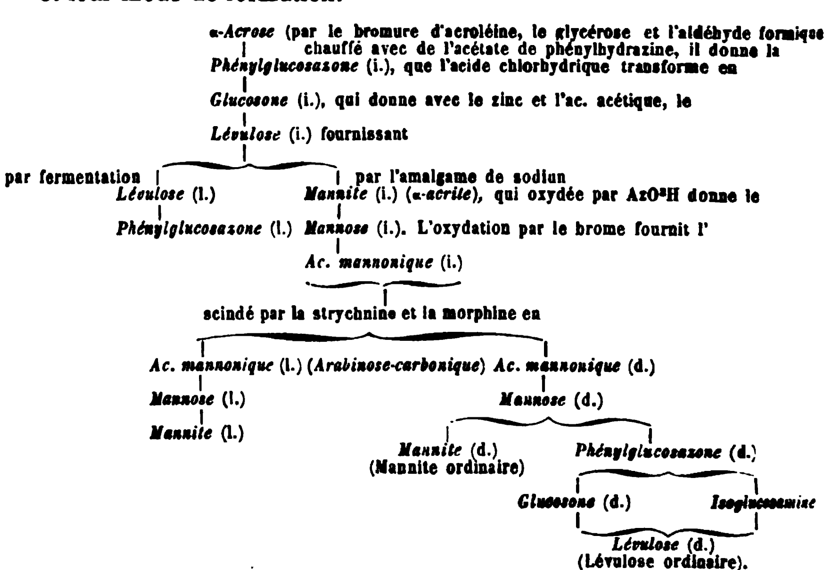
convient à l'α-acrose, toutes deux conduisant à la même osazone et au même alcool hexatomique. L'α-acrose est-il le mannose (i.) ou le lévulose (i.)? La seconde hypothèse semble plus probable, car le mannose (i.) fournit une hydrazone caractéristique, tandis que le sucre régénéré de l'α-acrosazone ne donne pas d'hydrazone, mais seulement une osazone, de même que, par une relation analogue, la phénylglucosazone ordinaire conduit au lévulose ordinaire. L'auteur a, d'ailleurs, repris la préparation de l'α-acrose au moyen du bromure d'acroléine, sans pouvoir arriver à isoler du produit de la réaction aucune trace d'hydrazone, mais seulement de l'α-acrosazone. Il en est de même du produit de condensation de l'aldéhyde formique.

Synthèse des sucres de la série mannitique. — Si, comme les

considérations précédentes le font prévoir, l'α-acrose est bien le lévulose inactif, et l'α-acrite la mannite (i.), on doit pouvoir arriver aux sucres actifs naturels, soit par fermentation du sucre inactif, soit en transformant par oxydation la mannite (i.) en acide mannonique (i.), dédoublant celui-ci en ses composants actifs, et réduisant ces derniers corps. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Fermentation du lévulose (i.) (*α-acrose*). — La levure de bière fait fermenter activement une solution à 10 0/0 d'α-acrose régénéré de l'osazone. Le résidu de la fermentation est du lévulose (l.) caractérisé par son osazone, et par l'impossibilité de fournir à froid une hydrazone.

Transformation de la mannite (i) *en acide mannonique* (i). — En oxydant la mannite (i.) obtenue, soit en partant de l'acide mannonique (i), soit en partant de la glycérine, par l'acide azotique étendu, on obtient le mannose (i.) qu'on transforme en hydrazone. Le mannose (i.), régénéré au moyen de l'acide chlorhydrique et oxydé à froid par le brome, fournit l'acide mannonique (i.), qu'on isole à l'état d'hydrazide. Cette hydrazide, traitée par l'eau de baryte, fournit l'acide mannonique (i.). Il ne reste plus qu'à appliquer la méthode de dédoublement par la strychnine, pour avoir réalisé synthétiquement la formation de tous les corps de la série mannitique à l'exception du dextrose et de ses dérivés. Le tableau suivant résume les relations qui existent entre tous ces corps, et leur mode de formation.



L'auteur insiste en terminant sur l'importance de l'étude du pouvoir rotatoire des combinaisons phénylhydrazinées des sucres naturels. C'est par cette méthode qu'il a pu reconnaître entre autres que l'arabinose appartient à la série mannitique (l.).

A. FB.

Synthèse du dextrose; E. FISCHER (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 799). — Le mannose (d.), obtenu synthétiquement dans le mémoire qui précède, et le dextrose fournissent tous deux une seule et même osazone. Leur différence semble donc liée à une asymétrie du carbone voisin du groupe aldéhydique dans la formule $CHO.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.CH^2OH$. Des considérations de cet ordre conduisent l'auteur à admettre que l'acide mannonique est, vis-à-vis de l'acide gluconique, dans les mêmes relations que l'acide racémique vis-à-vis de l'un des deux acides tartriques ou de l'acide mésotartrique. Il n'a pu arriver à scinder l'acide mannonique au moyen d'un alcaloïde (la cinchonine) en acide gluconique et en un isomère, mais l'action de la quinoléine lui a permis de passer de l'un des acides à l'autre.

Transformation de l'acide gluconique en acide mannonique. — On décompose du gluconate de calcium pur par l'acide oxalique et on évapore la solution d'acide gluconique jusqu'à consistance sirupeuse. Le mélange d'acide gluconique et de sa lactone ainsi obtenu est chauffé au bain d'huile avec deux fois son poids de quinoléine, de telle sorte qu'il reste pendant 40 minutes à 140°. Quand l'excès d'eau s'est évaporé, on traite le produit de la réaction par un excès d'eau de baryte, et on distille la quinoléine dans un courant de vapeur d'eau; on précipite la baryte par l'acide sulfurique. La liqueur, décolorée par le noir animal et évaporée, fournit un sirop qui ne tarde pas à cristalliser. Par cristallisation dans l'alcool, on obtient la lactone mannonique (d.) à l'état de pureté. Le rendement, évalué en préparant le mannonate de brucine, s'élève à 38 0/0 de l'acide gluconique employé.

Transformation de l'acide mannonique (d.) *en acide gluconique.* — On chauffe à 150-155° 20 grammes de lactone mannonique pure avec 5 grammes d'eau et 40 grammes de quinoléine. On opère comme pour produire la transformation inverse. On isole l'acide mannonique en excès en préparant les sels de brucine. Le mannonate de brucine est très peu soluble dans l'alcool absolu, le gluconate est au contraire soluble. On traite la liqueur alcoolique qui renferme le gluconate de brucine par l'eau de baryte, qui sépare la brucine; puis on décompose le gluconate de baryum par l'acide

sulfurique. L'acide gluconique est ensuite transformé en phénylhydrazide, en chauffant pendant 1 heure au bain-marie la liqueur évaporée à 30 centimètres cubes avec 3 parties de phényl-hydrazine et de l'acide acétique. L'hydrazide, purifiée par cristallisation dans l'eau chaude, présente toutes les propriétés de la phénylhydrazide de l'acide gluconique. De plus, on peut identifier l'acide gluconique en transformant son hydrazine en sel de calcium $(C^6H^{11}O^7)^2Ca + H^2O$, ou en sel de baryum, ou bien en préparant le gluconate de cinchonine.

La même transformation d'acide mannonique en acide gluconique s'opère aussi lorsqu'on chauffe l'acide mannonique à *170°*; mais une grande partie de l'acide est décomposée; on la produit également lorsqu'on fait bouillir la lactone mannonique avec un excès de brucine.

Transformation de l'acide gluconique en dextrose. — On évapore au bain-marie une solution d'acide gluconique, de manière à en transformer la majeure partie en lactone. Le sirop obtenu, dissous dans 9 fois son poids d'eau et refroidi fortement, est additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, et d'amalgame de sodium. On a soin de maintenir toujours la liqueur légèrement acide; on emploie une quantité d'amalgame égale à 8 fois *le poids* de sirop employé. On alcalinise la liqueur, on l'évapore jusqu'à ce que le sulfate de sodium commence à cristalliser, et on la verse dans de l'alcool bouillant. Les cristaux qui se précipitent doivent être redissous dans l'eau et la solution doit être reversée dans de l'alcool bouillant jusqu'à ce que le sulfate de sodium ne renferme plus de sucre. On évapore la solution alcoolique, on redissout le sirop dans l'alcol absolu, on concentre, on filtre et on ajoute une petite quantité d'éther. On obtient ainsi des cristaux qui présentent toutes les propriétés du *dextrose.*

Ainsi se trouve réalisé le cycle complet qui conduit de la glycérine et même de l'aldéhyde formique au dextrose. La méthode de synthèse pourra sans doute s'appliquer à d'autres sucres; l'auteur se propose d'obtenir, en partant de l'acide arabinose-carbonique, inverse optique de l'acide mannonique (d.), les inverses optiques de l'acide gluconique et du dextrose. A. FB.

Dextrosate de zinc; A. CHAPMANN (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 576). — Quand on ajoute une solution ammoniacale de dextrose dans l'alcool à 90 0/0, on obtient un précipité; on le sépare du liquide en excès par filtration sur une plaque de porce-

laine, on le purifie par lavage à l'alcool et on le sèche dans l'air sec. C'est une substance amorphe très hygroscopique, insoluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; elle se décompose à une température de 65 à 70°, et répond à la formule ($C^6H^{12}O^6 2ZnO + 3H^2O$).

A. C.

Sur l'αω-diacétylpentane et l'αω-dibenzoylpentane ; F. STANLEY KIPPING et W. H. PERKIN junior (*Chem. Soc.*, t. **58**, p. 330). — Les auteurs ont préparé ces deux dicétones afin de rechercher si, par l'action des déshydratants, on pourrait déterminer une élimination d'eau à l'intérieur de la molécule, d'après l'équation

$$CH^3\text{-}CO\text{-}(CH^2)^5\text{-}CO\text{-}CH^3 - H^2O = CH^3\text{-}\underset{\diagdown (CH^2)^5 \diagup}{C{=\!=\!=}C}\text{-}CO\text{-}CH^3,$$

et si, par l'action ménagée des réducteurs, on pourrait produire, avec une seule molécule de dicétone, un composé analogue à la pinacone

$$CH^3\text{-}CO(CH^2)^5\text{-}CO\text{-}CH^3 + H^2 = CH^3\text{-}\underset{\diagdown (CH^2)^5 \diagup}{C(OH){-\!-}C(OH)}\text{-}CH^3.$$

Pour préparer le diacétylpentane, les auteurs sont partis de l'éther méthyldihydrohexone-carbonique, obtenu par la réaction du bromure de triméthylène sur l'acétylacétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium ; ils ont modifié cette réaction de manière à obtenir des rendements atteignant 95 0/0. L'éther acétylacétique (130 gr.) est ajouté à une solution froide de 23 grammes de sodium dans 250 grammes d'alcool absolu, en évitant que la température dépasse 40° ; puis on ajoute 200-205 grammes de bromure de triméthylène, et on chauffe une heure et demie au bain-marie. Après refroidissement, on ajoute encore 23 grammes de sodium dissous dans l'alcool absolu, et on chauffe encore pendant une heure. La réaction est alors terminée ; on obtient 128 à 130 grammes d'éther méthyldihydrohexone carbonique.

Cet éther, dissous dans environ trois fois son volume d'une solution saturée d'acide bromhydrique ($D = 1,7$ environ), et abandonné à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, donne le bromure d'acétobutyle $CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2Br$, qui distille de 135 à 137° sous une pression de 90 millimètres.

On chauffe alors ce bromure avec une quantité équivalente d'éther acétylacétique sodé dissous dans l'alcool ; il se sépare du

bromure de sodium, et on obtient l'éther αω-diacétylcaproïque

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \quad | \\ \quad CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \end{array}$$

, qui, purifié, bout à 238-242° sous une pression de 200 millimètres.

Saponifié par la potasse alcoolique à froid, cet éther donne le sel de potassium de l'acide diacétylcaproïque correspondant. Cet acide perd facilement de l'anhydride carbonique quand on le chauffe, et il reste un résidu solide, qui est le diacétylpentane; c'est le même composé qu'on obtient quand on saponifie l'éther diacétylcaproïque par la potasse alcoolique chaude.

Pour obtenir de bons rendements dans cette préparation, il faut employer un léger excès de potasse et l'ajouter, en trois ou quatre fois, à la solution alcoolique de l'éther chauffée au bain-marie.

Le diacétylpentane pur fond à 48-49° et bout de 175 à 178° sous une pression de 130 millimètres. Il est très facilement soluble dans l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme froids, et dans l'éther de pétrole chaud. Il se dissout dans l'eau, mais est précipité par le carbonate de potassium. Il se combine au bisulfite de sodium, est vivement attaqué par le brome; il se dissout dans l'acide nitrique froid, sans altération; mais il est violemment oxydé à chaud, avec formation d'acide oxalique.

Dissous dans l'acide sulfurique, il se transforme en un composé $C^9H^{14}O$; cette même substance prend naissance quand on fait bouillir le diacétylpentane avec la potasse alcoolique.

Dioxime $CH^3\text{-}C(AzOH)(CH^2)^5\text{-}C(AzOH)\text{-}CH^3$. — On l'obtient facilement par le procédé habituel; c'est un solide bien cristallisé, fusible à 84-85°; il est facilement soluble dans l'acétone, l'acide acétique, l'alcool méthylique froids, dans la benzine bouillante, mais peu soluble dans l'éther de pétrole chaud et presque insoluble dans ce dissolvant froid.

Acide ω-acétylcaproïque. — Cet acide se produit en même temps que le diacétylpentane dans la saponification de l'éther diacétylcaproïque. On le sépare de la solution alcaline, où il se trouve à l'état de sel, en acidifiant la solution et épuisant à l'éther. La purification est difficile et ne donne que de fort mauvais rendements. A l'état de pureté, l'acide fond à 29-30° et est soluble en toutes proportions dans l'eau. Cet acide a également été obtenu par M. Colman par l'action du malonate d'éthyle sodé sur le bromure d'acétobutyle, saponification de l'éther ainsi formé et distillation sèche de l'acide bibasique résultant.

Le *sel d'argent* $CH^3CO(CH^2)^5CO^2Ag$ cristallise facilement de sa

solution dans l'eau bouillante ; il forme de petites tables incolores.

Par l'action de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther αω-diacétylcaproïque, on obtient un composé solide cristallisé répondant à la formule $C^{10}H^{15}O^2Az$, qui est probablement la dihydrodiacétylcapronamide

$$CH^3\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}C\begin{cases} \diagup\!\!\diagup C(CH^3) \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{cases}AzH.$$

Ce composé cristallise de sa solution dans l'alcool méthylique en prismes épais, du système monoclinique.

La constitution de ce corps semble établie par les réactions suivantes :

1° Il donne un dérivé acétylé et un dérivé nitrosé ;

2° Il est très facilement transformé par la potasse alcoolique en acide αω-diacétylcaproïque ;

3° Bouilli avec l'eau, il en fixe 1 molécule et donne la diacétylcapronamide.

Le dérivé acétylé s'obtient par l'action de l'anhydride acétique à l'ébullition pendant quelques heures ; c'est un liquide incristallisable. Le dérivé nitrosé est également liquide et n'a pas été analysé.

La diacétylcapronamide prend probablement naissance dans l'action de l'ammoniaque sur l'éther diacétylcaproïque, mais on ne peut la séparer de son produit de déshydratation ; on l'obtient directement en faisant bouillir ce dernier avec de l'eau. Elle n'a pas de point de fusion fixe ; elle commence à fondre vers 200°, mais ne l'est complètement qu'à 228°.

En effectuant les mêmes réactions que précédemment sur le méthylacétylacétate d'éthyle, les auteurs ont obtenu l'ether α-méthyl-αω-diacétylcaproïque

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}C(CH^3)\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}(CH^2)^3\text{-}CH^2 \end{array}$$

C'est un liquide incolore à peu près insoluble dans l'eau, mais miscible à l'alcool et à l'éther en toutes proportions. Il bout à 255-260° sous pression réduite (220^{mm}).

La saponification de cet éther donne l'α-méthyl-αω-diacétylpentane, liquide incolore bouillant de 232 à 235° sous pression réduite (350^{mm}).

En traitant l'éther benzoylacétique par le bromure de benzoylbutyle, provenant de l'action de l'acide bromhydrique aqueux sur

le phényldihydrohexone, les auteurs ont obtenu, en opérant exactement de la même manière, l'αω-dibenzoylcaproate d'éthyle et le dibenzoylpentane correspondant. Le premier de ces composés est liquide, le second est solide, et, recristallisé dans l'alcool méthylique aqueux chaud, il se présente sous la forme de longues aiguilles incolores fondant à 67-68°, et distille presque sans décomposition vers 300°, sous la pression ordinaire.

La dioxime cristallise dans l'alcool méthylique en petites aiguilles fusibles à 175-176°. Elle est très soluble dans l'acétone bouillante et l'acide acétique cristallisable, très peu soluble dans la benzine bouillante.

En même temps que le dibenzoylpentane, on obtient l'acide benzoylcaproïque, qui se précipite en acidifiant la solution d'où l'on a séparé le dibenzoylpentane et fond à 81-82°; son oxime CH^3-C(AzOH)$(CH^2)^5$-COOH fond vers 75°; elle est facilement soluble dans l'éther, la benzine froide, très peu dans l'eau chaude et encore moins dans l'éther de pétrole. A. C.

Alcools acétopropylique et acétobutylique; H. G. COLMAN et W. H. PERKIN junior (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 352). — L'alcool acétopropylique, découvert par *M. Lipp* (*D. ch. G.*, t. **18**, p. 3275), a, d'après lui, un point d'ébullition de 154-156°. M. Perkin a montré que l'hydratation de l'acide méthyldihydrohexone-carbonique fournit également l'alcool acétobutylique

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}C\text{—}O\text{—}CH^2 \\ \| \qquad\quad | \\ COOH\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2 \end{matrix} + H^2O = CO^2 + CH^3\text{-}CO\text{-}(CH^2)^3\text{-}CH^2OH.$$

Mais il a trouvé pour point d'ébullition 227°; cette différence très considérable paraissait être une preuve que ces deux substances ne sont pas identiques; aussi les auteurs ont-ils repris la préparation de l'éther acétobutylique indiquée par M. Lipp et ont montré qu'on obtient bien réellement de l'alcool acétobutylique; mais il n'est pas pur, et, dans ces conditions, il se décompose rapidement à 150-160°, en donnant la méthyldihydrohexone, de sorte qu'à la température constante de 154-155° il distille un mélange d'eau et de méthyldihydrohexone. Quand l'alcool acétobutylique est très pur, ce qui est le cas de celui qu'on obtient par l'hydratation de l'acide méthyldihydrohexone-carbonique ; il bout à 227° sans décomposition.

L'alcool acétopropylique a été obtenu au moyen de l'acide acétyltriméthylènecarbonique, que l'on fait bouillir avec l'eau tant

qu'il se dégage de l'acide carbonique. La bromhydrine correspondant à cet alcool s'obtient facilement par l'action de l'acide bromhydrique saturé; l'opération se fait à la température du bain-marie.

Le liquide résultant bout à 118° sous la pression de 80 millimètres; il perd très facilement de l'acide bromhydrique pour donner un liquide bouillant à 113°, qui est sans doute l'acétyltriméthylène. Les auteurs font remarquer, en terminant, que les critiques formulées par M. Lipp (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1196) reposent seulement sur une incomplète connaissance de leurs publications sur ce sujet. A. C.

Recherches sur quelques composés du silicium et sur leurs dérivés : silicium-tétraphénylamine, silicium-tétratolylamine, silicium-tétranaphtylamine; J. E. REYNOLDS (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 474). — Si on ajoute du tétrabromure de silicium à un excès d'aniline dissoute dans 3 à 4 volumes d'aniline, il se précipite immédiatement du bromhydrate d'aniline qui est insoluble dans la benzine, et il reste en solution un composé cristallisable qui ne renferme plus de brome ; le tétrachlorure de silicium agit comme le bromure et peut le remplacer avantageusement. Après évaporation de la benzine, on obtient une masse sirupeuse qui se solidifie au bout de peu de temps ; on fait recristalliser dans le sulfure de carbone.

On obtient ainsi de très beaux cristaux appartenant au système du prisme oblique (monoclinique), dont l'auteur donne une description cristallographique détaillée. Ces cristaux présentent la composition d'une silicium-tétraphénylamine $Si(AzHC^6H^5)^4$; ils fondent à 137-138°.

Ce composé est très soluble dans la benzine, un peu moins dans le sulfure de carbone et complètement insoluble dans le pétrole léger ; il est immédiatement décomposé par le chloroforme; l'alcool et l'eau le décomposent également ; dans ce dernier cas, il y a formation de silice et d'aniline, mais la réaction est très lente,

L'éther anhydre paraît le dissoudre sans décomposition.

La paratoluidine et le chlorure de silicium réagissent de la même manière en donnant la silicium-tétraparatolylamine $Si(AzH.C^7H^7)^4$, qui fond à 131-132°.

L'orthotoluidine donne également un composé $Si(AzHC^7H^7)^4$. Mais cette dernière substance est soluble dans l'éther de pétrole, tandis que les précédentes ne le sont pas.

Les deux naphtylamines et le chlorure de silicium donnent des

composés $Si(AzHC^{10}H^7)^4$ qui ne fondent pas sans décomposition et ont les mêmes propriétés générales que les composés obtenus avec les toluidines et l'aniline ; ils sont cependant beaucoup plus facilement décomposés par la chaleur et les dissolvants. A. C.

Oxydation de l'acide ricinoléique par le permanganate de potassium en solution alcaline ; W. DIEFF (*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. **39**, p. 339-346). — L'acide ricinoléique, chauffé pendant trois jours à 100° avec la moitié de son poids d'anhydride acétique, fournit un dérivé acétylé,

$$C^{18}H^{33}O^3(C^2H^3O),$$

liquide incolore, sirupeux, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

L'oxydation de l'acide ricinoléique par le permanganate de potassium en solution alcaline, à froid, fournit un mélange de deux acides, que l'on peut séparer au moyen de l'éther.

L'un, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, est un *acide trioxystéarique* $C^{18}H^{34}O^2(OH)^3$; il fond à 137-140° et se solidifie à 135-130°. Il donne un *éther acétique* $C^{18}H^{33}O^5(C^2H^3O)^3$, liquide sirupeux, incolore, soluble dans l'éther et dans l'alcool.

L'autre acide, soluble dans l'éther, est isomérique avec le précédent. Il fond à 100-114°. AD. F.

Action des chlorures de propionyle et de butyryle sur le phénol ; W.-H. PERKIN (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 546). — L'auteur a préparé quelques éthers du phénol par l'action sur ce composé des chlorures acides ; il a constaté que l'éther du phénol n'était pas toujours le seul produit de la réaction.

Quand on traite le phénol cristallisé par une quantité de chlorure de propionyle un peu supérieure à la quantité théoriquement nécessaire, on obtient d'abord le propionate de phényle qui fond à 20° et bout à 211° ; on n'avait pas encore pu l'obtenir solide. On obtient en même temps un composé bouillant au-dessus de 250°, qui, traité par la potasse, donne un propionylphénol $CH^3\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}C^6H^4OH$, fusible à 148°,5 (corr.); il se dissout facilement dans l'ammoniaque.

Le chlorure de butyryle agit d'une manière tout à fait analogue, et donne d'abord du butyrate de phényle $C^4H^7OOC^6H^5$ bouillant à 227-228° (corr.). Ce composé ne cristallise pas.

On obtient en même temps un butyrylphénol $C^4H^7OC^6H^4OH$, i fond à 91° et se dissout facilement dans l'ammoniaque ; il se

dissout dans l'eau bouillante d'où il se sépare par refroidissement.

Ces composés paraissent appartenir à la série para. Dans la préparation de l'acétate de phényle, on n'obtient pas de produits secondaires. A. C.

Contribution à la chimie des azonaphtols; R. MELDOLA et **G. T. MORGAN** (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 603.) — Les auteurs ont montré précédemment (*Bull. Soc. chim.*, 3e série, t. **2**, p. 681) que dans les dérivés alcoylés des azonaphtols, l'atome d'hydrogène remplacé par un radical alcoolique est lié à l'oxygène et non pas à l'azote, ce qui oblige à rejeter les formules proposées par MM. Liebermann et Zincke. Disposant d'une certaine quantité du dérivé éthylé du benzène-azo-β-naphtol, ils ont cherché à étudier ses produits de réduction. Ils font remarquer d'abord que le benzène-azo-β-naphtol ne peut être intégralement transformé en dérivé éthylé, et qu'il reste toujours en dissolution, dans le liquide obtenu, une certaine quantité de benzène azo-β-naphtol inaltéré.

La réduction du dérivé éthylé a été faite en solution alcoolique au moyen du chlorure stanneux, à la température ordinaire; on l'active en chauffant après quelques heures, en même temps que l'on ajoute un peu d'étain et d'acide chlorhydrique.

La base obtenue est séparée à l'état de sulfate, qu'on lave à l'eau froide et qu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante. Ce sulfate a été transformé en un dérivé acétylé par l'action de l'acétate de potassium et de l'anydride acétique; le composé ainsi obtenu fond à 288°.

La solution séparée du sulfate contient un peu d'amido-β-naphtol, qui provient sans doute du benzène-azo-β-naphtol, qui reste toujours mélangé au composé éthylé.

Pour déterminer si la base obtenue est bien le dérivé éthylé de l'amidophénylamido-β-naphtol,

$$\begin{array}{l} C^6H^5\text{-}AzH^2 \\ | \\ C^{10}H^5{<}\begin{array}{l}AzH^2\\OC^2H^5\end{array} \end{array},$$

les auteurs ont cherché à montrer qu'il y a bien réellement deux groupes AzH^2; pour cela, le chlorhydrate de cette base a été traité par 2 molécules de nitrite de sodium et ensuite par une solution alcaline de β-naphtol. On obtient ainsi un précipité violet, que l'on purifie par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable et puis

dans un mélange de chloroforme et d'alcool. Ce composé a pour formule :

$$C^{38}H^{28}Az^4O^3 \quad \text{c'est-à-dire} \quad \begin{array}{l} C^6H^4\text{-}Az^2\text{-}C^{10}H^6(OH)\beta \\ | \\ C^{10}H^5\text{-}Az^2\text{-}C^{10}H^6(OH)\beta, \\ \quad \searrow OC^2H^5 \end{array}$$

ce qui démontre bien la présence des deux groupes AzH^2 ; ce composé fond à 153-154°.

Les auteurs ont également essayé de préparer les dérivés méthylés et benzylés du benzène-azo-β-naphtol, mais la réaction ne donne qu'un très faible rendement.

Benzoylbenzène-azo-α-naphtol. — On ne connaissait jusqu'à présent qu'un seul dérivé du benzène-azo-α-naphtol, c'est le dérivé acétylé ; les auteurs ont préparé le dérivé benzoylé, qui s'obtient facilement par l'action du benzoate de sodium et du chlorure de benzoyle sur le benzène-azo-α-naphtol ; la réaction se fait facilement au bain-marie en deux ou trois heures. On purifie cette substance par cristallisation dans l'acide acétique cristallisable ; par refroidissement lent, on obtient de gros prismes brun-rouge fondant à 118-119°.

Si on refroidit rapidement et qu'on hâte la cristallisation en frottant avec une baguette de verre, on obtient une poudre cristalline d'apparence tout à fait différente et fondant à 121-121°,5 ; les gros cristaux sont solubles dans l'alcool bouillant ; la poudre cristalline est presque insoluble. Ce fait conduit les auteurs à admettre l'isomérie représentée par les formules :

$$C^{10}H^6\begin{cases} Az{=}AzC^6H^5 \\ O\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}C^6H^5 \end{cases} \quad \text{et} \quad C^{10}H^6\begin{cases} Az\text{—}Az\text{-}C^6H^5 \\ \quad \diagdown \quad | \\ O\text{-}C\text{-}O \\ \quad\ | \\ \quad C^6H^5 \end{cases}.$$

L'action de l'acide nitrique sur les dérivés alcoylés du benzène-azo-naphtol, donne une peuve directe de l'union du groupe alcoolique et de l'oxygène, et on obtient en effet les dérivés éthylés des dinitro-α et β-naphtols. Le premier fond à 91-92° et le second à 138°.

L'action de l'acide nitrique sur les dérivés acétylés ne donne pas de résultats suffisamment nets. A. C.

Benzoylphényl-hydrazine ; S. RUHEMANN et F.-F. BLACKMAN [*Chem. soc.*, t. **58**, p. 612]. — M. Ruhemann indiqué [*Bull. soc. chim.* (3), t. **2**, p. 679) une réaction re-

marquable entre les hydrazines et le chloroforme en présence de potasse alcoolique et s'est proposé de préparer la benzoylhydrazine C^6H^5-CO-C^6H^4-AzH-AzH^2 (1.4) ; il est parti de la benzoylaniline (1.4), qu'il a diazotée, puis traitée par le chlorure stanneux ; la préparation se fait de la manière suivante : 20 grammes de la benzoylaniline (paramidobenzophénone), mélangés à 400 grammes d'acide chlorhydrique, sont traités par la quantité théorique de nitrite de sodium, à froid, puis on filtre et on ajoute une solution froide de 90 grammes de chlorure stanneux dans 20 grammes d'acide chlorhydrique. Il se forme immédiatement un précipité, qu'on recueille et qu'on sèche sur de la porcelaine poreuse, on le purifie en le traitant par l'eau chaude mais non bouillante, il se sépare un composé stanneux ; au liquide filtré chaud on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré, il se précipite du chlorhydrate pur. Ce chlorhydrate réduit la liqueur de Fehling, et se dissout seulement dans l'eau et l'alcool, mais il est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

La base libre s'obtient en traitant une solution chaude du chlorhydrate par l'acétate de sodium ; elle est stable à la température ordinaire, mais se décompose peu à peu à 100° ; elle fond à 127° ; elle est très soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine, mais par évaporation de sa solution dans ces dissolvants, on n'obtient qu'un produit résineux.

L'anhydride acétique réagit sur cette hydrazine en donnant un dérivé acétylé C^6H^5-CO-C^6H^4-AzH-AzH-CO-CH^3, fusible à 154°-155°. Le cyanate de potassium réagit sur le chlorhydrate de l'hydrazine en donnant le composé

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO\text{-}C^6H^5 \\ AzH\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{matrix},$$

fusible à 215°,5 en se décomposant.

En ajoutant à une solution éthérée de la base de l'isosulfocyanate de phényle, on obtient le composé

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO\text{-}C^6H^5 \\ AzH\text{-}AzH\text{-}CS\text{-}AzH\text{-}C^6H^5 \end{matrix},$$

qui fond à 203° en se décomposant.

La benzoylphénylhydrazine réagit sur les aldéhydes et les acétones comme la phénylhydrazine. Avec l'aldéhyde benzylique, on obtient le corps

$$C^6H^4 < \begin{matrix} CO\text{-}C^6H^5 \\ AzH\text{-}Az{=}CH\text{-}C^6H^5 \end{matrix},$$

fusible à 188°, difficilement soluble dans l'alcool chaud. Avec

l'acétone, il se produit le composé

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^5\\AzH\text{-}Az{=}C(CH^3)^2\end{matrix},$$

fusible à 125°, qui est facilement soluble dans l'alcool et l'acétone.

La combinaison obtenue avec la méthylphénylcétone fond à 140-141°.

Celle que donne l'acide pyruvique fond à 210° en se décomposant ; cette dernière combinaison donne un sel de baryum cristallisé, un sel d'argent très instable, et un éther

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO\text{-}C^6H^5\\AzH\text{-}Az{=}C<\begin{matrix}CO^2C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\end{matrix},$$

qui fond à 145° sans décomposition.

En chauffant cet éther avec son poids de chlorure de zinc fondu, au bain d'huile à 220°, on obtient l'acide benzoylindolcarbonique

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H^3<\begin{matrix}CH\\AzH\end{matrix}>CO^2H.$$

Cet acide fond à 284-285° en se décomposant ; il est peu soluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool. Chauffé pendant quelque temps entre 280-290°, il perd de l'anhydride carbonique et se transforme en benzoylindol fusible à 144-145°. A. C.

Sur les succinates de benzylammonium et leurs dérivés; E. WERNER (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 627). — L'auteur a préparé le succinate neutre de monobenzylamine $C^2H^4{=}(COOAzH^3C^7H^7)^2$ en saturant par cette base une solution d'acide succinique. Ce composé fond à 144-145°, il est soluble en toutes proportions dans l'eau.

Le succinate acide a été obtenu en mélangeant molécule à molécule le succinate neutre et l'acide succinique ; il est facilement soluble dans l'eau, dans laquelle il cristallise en prismes rectangulaires, fusibles à 116-117°.

Benzylsuccinimide $C^2H^4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>Az\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5$. — On prépare facilement ce composé par l'action du chlorure de benzyle sur la succinimide, en présence de potasse en solution alcoolique ; cristallisée dans l'alcool, ce corps fond à 98-99° et distille sans decomposition entre 390 et 400°.

L'*acide benzylsuccinamique* $C^2H^4<\begin{matrix}COOAzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\\COOH\end{matrix}$ s'obtient en faisant bouillir le composé précédent avec une solution

aqueuse de baryte; la réduction est complète en quelques minutes; l'acide régénéré de son sel de baryum, cristallise en gros prismes obliques, fusibles à 139°. Le sel d'argent est une poudre cristalline à aspect micacé, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le sel de baryum cristallise bien de sa solution aqueuse; séché à l'air, il ne retient pas d'eau de cristallisation.

Dibenzylsuccinamide $C^2H^4=(CO^2AzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5)^2$. — La préparation de cette diamide se fait en chauffant pendant quelques heures une solution alcoolique de succinate d'éthyle et de benzylamine; la diamide se précipite par refroidissement sous forme de tables brillantes, fusibles à 205-206°; elle n'est pas décomposée par l'ébullition avec la soude caustique.

Monobenzylsuccinamide $C^2H^4<^{COAzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5}_{COAzH^2}$. — On l'obtient en chauffant en tubes scellés pendant sept à huit heures, la benzylsuccinimide et l'ammoniaque alcoolique. Prismes microscopiques, fusibles à 189°. A. C.

Dérivés benzylés des phénylène-diamines; R. MELDOLA et J.-H. COSTE [*Chem. soc.* t. **28**, p. 590.] — L'un des auteurs a montré, précédemment, que la para et la métanitraniline sont facilement transformées en dérivés benzylés, par l'action du chlorure de benzyle en présence d'une solution aqueuse de potasse, et dans le présent mémoire, ils se sont proposés d'étudier quelle influence a dans la molécule des diamines, l'introduction du radical positif benzyle.

Benzylparaphénylènediamine. — La préparation de cette diamine se fait au moyen de la benzylparanitraniline, qu'on réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique. Le dichlorhydrate obtenu, $C^6H^4<^{AzHC^7H^7}_{AzH^2}2HCl$, qu'on obtient est facilement soluble dans l'eau, mais il est insoluble dans l'acide chlorhydrique et complètement insoluble dans l'alcool froid. La solution aqueuse, sans excès d'acide, se colore en vert par l'addition du chlorure ferrique, mais cette coloration vire rapidement au rouge et devient plus prononcée si on chauffe; on perçoit en même temps l'odeur d'aldéhyde benzoïque.

Le chromate de potassium donne un précipité vert-bleuâtre. Quand la solution est saturée d'hydrogène sulfuré, le chlorure ferrique précipite une matière colorante bleue, appartenant au groupe du bleu de méthylène.

La base libre, régénérée de son chlorhydrate, est solide et fond à 30°, elle s'oxyde à l'air.

L'anhydride acétique et l'acétate de potassium transforment le chlorhydrate en un dérivé diacétylé, qui, recristallisé dans l'alcool bouillant, fond à 116,5-117°.

Le dérivé dibenzoylé fond à 124° après cristallisation dans l'alcool étendu chaud.

Quand on oxyde le chlorhydrate de benzylparaphénylènediamine par le bichromate de potassium, en présence d'une quantité équivalente de chlorhydrate de benzylaniline, on obtient, en ajoutant le corps oxydant avec précaution, une matière *colorante* d'un bleu verdâtre intense ; c'est une indamine formée d'après l'équation :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} AzHC^7H^7 \\ AzH^2 \end{matrix} + C^6H^5\text{-}AzHC^7H^7 - 2H^2 = C^7H^7\text{-}AzH\text{-}C^6H^4\text{-}Az{=}C^6H^4{=}Az\text{-}C^6H^5$$

$$= C^7H^7\text{-}AzH < C^6H^4 > Az{=}C < \begin{matrix} \overset{H}{C}{=}\overset{H}{C} \\ \underset{H}{C}{=}\underset{H}{C} \end{matrix} > C{=}AzC^7H^7.$$

La présence du groupe C^7H^7 ne diminue pas l'instabilité caractéristique des indamines, car cette matière se résinifie *immédiatement* et se décolore rapidement en se redissolvant.

De cette solution on peut retirer, par précipitation au moyen de l'ammoniaque et recristallisation du précipité dans l'alcool bouillant, une base fusible à 149-151°. Les auteurs ont constaté que cette base n'est pas la dibenzyldiamidodiphénylamine, qu'on obtient par réduction de l'indamine et qui a pour formule :

$$AzH < \begin{matrix} C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^7H^7 \\ C^6H^4\text{-}AzH\text{-}C^7H^7 \end{matrix}.$$

Mais ils l'envisagent comme un mélange des produits de condensation de la diamidodiphénylamine et de l'aldéhyde benzoïque ; pendant toute la durée de la réaction, il se produit en effet de l'aldéhyde benzoïque. Les auteurs ont séparé le produit brut en trois composés fondant, l'un à 149-151°, le second à 160-170°, et le troisième à 176°. Ces trois corps contiennent la même quantité d'azote.

En oxydant de la même manière un mélange de benzylparaphénylènediamine, de benzylaniline et d'aniline, les auteurs ont obtenu une safranine benzylée. Le groupe amidé libre de la benzylparaphénylènediamine se diazote facilement ; et, par l'action sur le composé diazoïque formé des naphtols, on a des matières

colorantes. Celle que donne l'α-naphtol est une résine incristallisable, celle qui provient du β-naphtol fond à 124°.

Les auteurs ont répété les mêmes expériences sur la benzylmétaphénylènediamine obtenue par la réduction, au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, de la benzylmétanitraniline.

La base libre est liquide ; la solution de son chlorhydrate se colore en rouge par le chlorure ferrique.

Le dérivé diacétylé est incristallisable ; au contraire, le dérivé dibenzoylé se présente sous la forme de belles tables rhomboïdales fusibles à 178°.

L'oxydation d'un mélange équimoléculaire des deux benzylphénylène-diamines donne une indamine

$$
\begin{array}{c}
\text{H}\quad\text{H} \qquad\qquad\qquad \\
\text{C}=\text{C} \qquad\qquad \text{AzH}^2 \\
C^7H^7\text{-Az}=\text{C}\!\left\langle\quad\right\rangle\!\text{C}=\text{Az}\!\left\langle\quad\right\rangle\!\text{AzHC}^7H^7. \\
\text{C}=\text{C} \qquad\qquad\qquad \\
\text{H}\quad\text{H} \qquad\qquad\qquad
\end{array}
$$

Cette indamine est assez stable, et sa solution alcoolique peut être portée quelque temps à l'ébullition, sans qu'il y ait décomposition ; elle est d'un bleu intense. Le chlorure de platine donne avec elle un précipité bleu-indigo amorphe, qui possède à peu près la composition exprimée par la formule

$$(C^{26}H^{24}Az^{4}HCl)^{2}PtCl^{4}.$$

En faisant bouillir l'indamine avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, il se forme facilement une azine, la dibenzyldiamidophénazine

$$
C^7H^7\text{-AzH-}C^6H^3\!\left\langle\begin{array}{c}\text{Az}\\ | \\ \text{Az}\end{array}\right\rangle\!C^6H^3\text{-AzH-}C^7H^7.
$$

Cette base et son chlorhydrate sont complètement insolubles dans l'eau. La base se dissout dans l'alcool en donnant une solution rouge à fluorescence verte. Le chlorhydrate se dissout facilement dans le même dissolvant, la solution est rouge foncé, et vire au violet si on ajoute un excès d'acide chlorhydrique.

La base contient trois molécules d'eau, dont une seule s'élimine à 100°.

Si on fait agir le chlorure de benzyle sur les paraphénylènediamines ou sur leurs dérivés monobenzylés, en présence de soude caustique, on obtient les tétrabenzylphénylènediamines : le dérivé para fond à 149°, le dérivé méta à 80-85. Ces substances sont complètement dépourvues de propriétés basiques. A. C.

Nouvelle étude sur les thiocarbimides; A.-E. DIXON (*Chem. Soc*, t. **28**, p. 618). — L'auteur décrit d'abord quelques combinaisons des thiocarbimides avec les amines aromatiques.

Si on mélange des solutions alcooliques contenant des quantités équivalentes de benzylamine et de méthylthiocarbimide (isosulfocyanate de méthyle), le mélange s'échauffe, et après quelques jours laisse déposer des cristaux de forme octaédrique, qui, après cristallisation dans la benzine, fondent à 74-74°,5 et ont la composition d'une méthylbenzylthiocarbamide

$$CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CH^3\\AzH\text{-}CH^2\text{-}C^6H^5\end{matrix}.$$

Cette substance est extrêmement soluble dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther, et peu dans l'eau. Ce composé est remarquable par la grande difficulté qu'il y a à lui enlever du soufre; il n'est attaqué que très incomplètement par les alcalis fondus.

Méthylparatolylthiocarbamide $CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CH^3\\AzHC^6H^4\text{-}CH^3\end{matrix}$. — S'obtient de la même manière que la précédente en substituant la paratoluidine à la benzylamine ; elle fond à 125-126°.

Méthylorthotolylthiocarbamide $CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CH^3\\AzHC^6H^4\text{-}CH^3_{(1.2)}\end{matrix}$ fond à 153°. — En employant l'allylthiocarbimide (isosulfocyanate d'allyle) et l'orthotoluidine, on obtient un composé fusible à 75-76° qui est l'allylorthotolylthiocarbamide :

$$CS<\begin{matrix}AzH\text{-}C^3H^5\\AzH\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3_{(12)}\end{matrix}.$$

L'orthotoluidine et la benzoylthiocarbimide donnent l'orthotolylbenzoylthiocarbimide $CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CO\cdot C^6H^5\\AzH\text{-}C^6H^5\text{-}CH^3\end{matrix}$ qui fond à 118-119°.

La pipéridine peut également s'unir aux isosulfocyanates. C'est ainsi que la benzoylthiocarbimide et la pipéridine en solution dans la benzine réagissent énergiquement. Le produit de la combinaison recristallisé dans l'alcool fond à 122-123°; c'est une pipéridyl-benzoylthiocarbamide $CS<\begin{matrix}AzH\text{-}CO\text{-}C^6H^5\\Az{=}C^5H^{10}\end{matrix}$. Ce composé est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine; sa solution alcoolique précipite le nitrate d'argent ammoniacal et le chlorure mercurique; le chlorure ferrique la colore en brun-rouge; elle n'est pas décomposée par l'ébullition avec une solution alcaline de tartrate de plomb.

Le sulfocyanate d'éthyle et la pipéridine se combinent également pour donner l'éthylpipéridylthiocarbamide $CS<{AzH-C^2H^5 \atop Az=C^5H^{10}}$, fusible à 44-46°.

L'auteur a enfin fait réagir les isosulfocyanates sur la thialdine, mais n'a pu obtenir d'addition, il se fait une thiocarbimide symétrique ; par exemple, avec l'orthotolylthiocarbimide, on obtient la biorthotolylthiocarbamide $CS(AzC^7H^7)^2$, fusible à 157°. A.C.

Sur les pseudosulfo-urées aromatiques; R. PRAGER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2991-3001). — L'allylphénylsulfo-urée symétrique, chauffée à 100° en vase clos avec de l'acide chlorhydrique fumant, fournit une solution limpide, qui, concentrée au bain-marie et sursaturée par l'ammoniaque, donne un précipité blanc ayant pour formule $C^{10}H^{12}Az^2S$. Après lavage à l'eau et cristallisation dans l'alcool méthylique, ce corps se présente en cristaux fusibles à 170° : c'est la *phénylpropylène-ψ-sulfo-urée*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!>\!\! C\text{-}AzH.C^6H^5$$

Cette base est très soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, moins soluble dans l'éther de pétrole.

Le *picrate* $C^{10}H^{12}Az^2S.C^6H^3Az^3O^7$ cristallise en aiguilles jaunes, fusibles à 154°; le *chloroplatinate* $(C^{10}H^{12}Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est en cristaux jaunes microscopiques.

Oxydée par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, la phénylpropylène-ψ-sulfo-urée se convertit en *anhydride phényl β-méthyltaurocarbonique*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3 \\ | \\ CH^2Az \end{matrix} \!\!>\!\! C\text{-}AzH.C^6H^5,$$

cristaux blancs fusibles à 192°. Chauffé pendant cinq heures à 230° avec de l'acide chlorhydrique concentré, ce dernier donne de l'acide carbonique, de l'aniline et de la β-méthyltaurine

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}SO^3H \\ | \\ CH^2\text{-}AzH^2 \end{matrix}.$$

La *phénylméthylpropylène-ψ-sulfo-urée*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH - S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!>\!\! C\text{-}Az \!\!<\!\! \begin{matrix} CH^3 \\ C^6H^5 \end{matrix},$$

s'obtient au moyen de l'allylsénévol et de la méthylaniline : un mélange de ces deux corps est chauffé pendant quelques instants, puis abandonné à lui-même pendant plusieurs heures; le produit de la réaction est alors chauffé avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, à 100°, en tube scellé. On obtient ainsi une solution limpide, qu'on précipite par la potasse ; on épuise enfin par l'éther :

ce liquide abandonne par évaporation une huile incristallisable et non distillable.

Le picrate $C^{11}H^{14}Az^2S.C^6H^3Az^3O^7$ forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 125°; le *chloroplatinate* $(C^{11}H^{14}Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est en grands cristaux orangés, fusibles à 183-184°.

La phénylméthylpropylène-ψ-sulfo-urée peut aussi être préparée par l'union de l'iodure de méthyle avec la phénylpropylène-ψ-sulfo-urée et décomposition par la potasse de l'iodométhylate ainsi formé.

En oxydant cette base par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, on obtient une substance sirupeuse, soluble dans l'eau, et qui se décompose, lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique à 150-160°, en donnant de la méthylaniline et de la β-méthyltaurine.

L'*allyl-o-crésylsulfo-urée* symétrique $C^{11}H^{14}Az^2S$ se produit lorsqu'on chauffe pendant quelque temps un mélange d'allylsénévol et d'o-toluidine en solution alcoolique; elle se présente en cristaux nacrés fusibles à 98°, très solubles dans le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle donne une solution d'où l'ammoniaque précipite l'o-*crésylpropylène-ψ-sulfo-urée*

$$\begin{matrix} CH^3-CH-S \\ | \\ CH^2-Az \end{matrix} \rangle C-AzH.C^7H^7;$$

cette dernière base cristallise en lamelles rhombiques fusibles à 126°. Le *picrate* fond à 175-176°; le *chloroplatinate* à 177-178°. L'*iodométhylate* est en longs hexagones, fusibles à 165-166°. Traité par la potasse, il donne la *méthyl-o-crésylpropylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3-CH-S \\ | \\ CH^2-Az \end{matrix} \rangle C-Az<\begin{matrix} CH^3 \\ C^7H^7 \end{matrix}$, liquide huileux distillant sans décomposition vers 295°. Le *picrate* $C^{12}H^{16}Az^2S.C^6H^3Az^3O^7$ forme des prismes jaunes, fusibles à 137-138°; le *chloroplatinate* $(C^{12}H^{16}Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité microcristallin qui se décompose au-dessus de 200°. Cette base fournit par oxydation un composé qui n'a pas été purifié, mais qui se dédouble par l'acide chlorhydrique avec formation de β-méthyltaurine.

L'*allyl-α-naphtylsulfo-urée* symétrique, préparée au moyen de l'allylsénévol et de l'α-naphtylamine, fond à 145°. L'acide chlorhydrique la transforme à 100° en *α-naphtylpropylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3-CH-S \\ | \\ CH^2-Az \end{matrix} \rangle C-AzH-C^{10}H^7$, lamelles rhombiques fusibles à 134°,

très solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Le *picrate* de cette base fond à 192°; le *chloroplatinate* se décompose en fondant à 205-206°. AD. F.

Sur la transposition moléculaire produite par l'acide sulfurique sur le bromopseudocumène symétrique; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1580). — Le bromopseudocumène symétrique $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(6)}$ parfaitement pur, traité à froid par l'acide sulfurique un peu fumant, s'y dissout au bout de quelques heures, puis la solution se colore peu à peu en brun, et, au bout de quelques semaines, renferme uniquement des dérivés du bromopseudocumène (1.3.4.2). Si on ajoute alors de l'eau glacée en grand excès, on obtient des acides pseudocumène-sulfonés qui restent en solution, du tribromopseudocumène et des acides bromopseudocumène-sulfonés solides, difficiles à séparer, mais qui, traités par la poudre de zinc et l'ammoniaque, fournissent deux acides pseudocumène sulfonés, faciles à caractériser à l'état d'amide. Ils ont pour formule $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3H_{(6)}$ et $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3H_{(5)}$.

La séparation de ces deux acides bromopseudocumène-sulfonés s'effectue par cristallisation fractionnée des sels de calcium et de sodium dans l'eau et l'alcool, jusqu'à ce que les produits séparés ne fournissent plus qu'une seule des deux amides, quand on leur fait subir le traitement ci-dessus.

Acide bromopseudocumène-sulfoné $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(2)}SO^3H_{(6)}$. — Le sel de sodium $C^9H^{10}BrSO^3Na + H^2O$ est un peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool ou la lessive de soude, même très étendue. Celui de potassium cristallise aussi avec une molécule d'eau et jouit des mêmes propriétés.

Les sels de baryum et d'ammonium sont anhydres. Celui de calcium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Ca + 3H^2O$ est très peu soluble à froid dans l'eau; de même que celui de magnésium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Mg + 2H^2O$.

L'amide correspondante est très peu soluble dans l'eau, mais facilement dans les alcalis et dans l'alcool. Elle fond à 185°.

Acide bromopseudocumène-sulfoné $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(2)}SO^3H_{(5)}$. — Les sels de cet acide ressemblent beaucoup à ceux de son isomère, mais sont en général plus solubles. Sauf celui de magnésium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Mg + 4H^2O$, ils renferment le même nombre de molécules d'eau. Les sels alcalins sont assez solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. L'amide forme des cristaux semblables à ceux de son isomère, mais fusibles à 194°,5. O. S. P.

ce liquide abandonne par évaporation une huile incristallisable et non distillable.

Le picrate $C^{11}H^{14}Az^2S.C^6H^3Az^3O^7$ forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 125°; le *chloroplatinate* $(C^{11}H^{14}Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est en grands cristaux orangés, fusibles à 183-184°.

La phénylméthylpropylène-ψ-sulfo-urée peut aussi être préparée par l'union de l'iodure de méthyle avec la phénylpropylène-ψ-sulfo-urée et décomposition par la potasse de l'iodométhylate ainsi formé.

En oxydant cette base par le chlorate de potassium et l'acide chlorhydrique, on obtient une substance sirupeuse, soluble dans l'eau, et qui se décompose, lorsqu'on la chauffe avec de l'acide chlorhydrique à 150-160°, en donnant de la méthylaniline et de la β-méthyltaurine.

L'*allyl-o-crésylsulfo-urée* symétrique $C^{11}H^{14}Az^2S$ se produit lorsqu'on chauffe pendant quelque temps un mélange d'allylsénévol et d'o-toluidine en solution alcoolique; elle se présente en cristaux nacrés fusibles à 98°, très solubles dans le chloroforme, l'acide acétique, la benzine, le sulfure de carbone. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique fumant, elle donne une solution d'où l'ammoniaque précipite l'*o-crésylpropylène-ψ-sulfo-urée*

$$\begin{matrix} CH^3\text{-}CH - S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!\gt C\text{-}AzH.C^7H^7;$$

cette dernière base cristallise en lamelles rhombiques fusibles à 126°. Le *picrate* fond à 175-176°; le *chloroplatinate* à 177-178°. L'*iodométhylate* est en longs hexagones, fusibles à 165-166°. Traité par la potasse, il donne la *méthyl-o-crésylpropylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!\gt C\text{-}Az \lt \begin{matrix} CH^3 \\ C^7H^7 \end{matrix}$, liquide huileux distillant sans décomposition vers 295°. Le *picrate* $C^{12}H^{16}Az^2S.C^6H^3Az^3O^7$ forme des prismes jaunes, fusibles à 137-138°; le *chloroplatinate* $(C^{12}H^{16}Az^2S.HCl)^2PtCl^4$ est un précipité microcristallin qui se décompose au-dessus de 200°. Cette base fournit par oxydation un composé qui n'a pas été purifié, mais qui se dédouble par l'acide chlorhydrique avec formation de β-méthyltaurine.

L'*allyl-α-naphtylsulfo-urée* symétrique, préparée au moyen de l'allylsénévol et de l'α-naphtylamine, fond à 145°. L'acide chlorhydrique la transforme à 100° en *α-naphtylpropylène-ψ-sulfo-urée* $\begin{matrix} CH^3\text{-}CH\text{-}S \\ | \\ CH^2\text{-}Az \end{matrix} \!\!\gt C\text{-}AzH\text{-}C^{10}H^7$, lamelles rhombiques fusibles à 134°,

très solubles dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Le *picrate* de cette base fond à 192°; le *chloroplatinate* se décompose en fondant à 205-206°. AD. F.

Sur la transposition moléculaire produite par l'acide sulfurique sur le bromopseudocumène symétrique; O. JACOBSEN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1580). — Le bromopseudocumène symétrique $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(6)}$ parfaitement pur, traité à froid par l'acide sulfurique un peu fumant, s'y dissout au bout de quelques heures, puis la solution se colore peu à peu en brun, et, au bout de quelques semaines, renferme uniquement des dérivés du bromopseudocumène (1.3.4.2). Si on ajoute alors de l'eau glacée en grand excès, on obtient des acides pseudocumène-sulfonés qui restent en solution, du tribromopseudocumène et des acides bromopseudocumène-sulfonés solides, difficiles à séparer, mais qui, traités par la poudre de zinc et l'ammoniaque, fournissent deux acides pseudocumène sulfonés, faciles à caractériser à l'état d'amide. Ils ont pour formule $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3H_{(6)}$ et $C^6H^2(CH^3)^3_{(1.3.4)}SO^3H_{(5)}$.

La séparation de ces deux acides bromopseudocumène-sulfonés s'effectue par cristallisation fractionnée des sels de calcium et de sodium dans l'eau et l'alcool, jusqu'à ce que les produits séparés ne fournissent plus qu'une seule des deux amides, quand on leur fait subir le traitement ci-dessus.

Acide bromopseudocumène-sulfoné $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(2)}SO^3H_{(6)}$. — Le sel de sodium $C^9H^{10}BrSO^3Na + H^2O$ est un peu soluble dans l'eau froide, encore moins dans l'alcool ou la lessive de soude, même très étendue. Celui de potassium cristallise aussi avec une molécule d'eau et jouit des mêmes propriétés.

Les sels de baryum et d'ammonium sont anhydres. Celui de calcium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Ca + 3H^2O$ est très peu soluble à froid dans l'eau; de même que celui de magnésium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Mg + 2H^2O$.

L'amide correspondante est très peu soluble dans l'eau, mais facilement dans les alcalis et dans l'alcool. Elle fond à 185°.

Acide bromopseudocumène-sulfoné $C^6H(CH^3)^3_{(1.3.4)}Br_{(2)}SO^3H_{(5)}$. — Les sels de cet acide ressemblent beaucoup à ceux de son isomère, mais sont en général plus solubles. Sauf celui de magnésium $(C^9H^{10}BrSO^3)^2Mg + 4H^2O$, ils renferment le même nombre de molécules d'eau. Les sels alcalins sont assez solubles dans l'eau froide et dans l'alcool. L'amide forme des cristaux semblables à ceux de son isomère, mais fusibles à 194°,5. O. S. P.

Sur les transpositions moléculaires dans les oximes de la p.-chlorobenzophénone, de la p.-crésylphénylcétone, de la phénanthrènequinone et de la diphénylèneocétone; P. WEGERHOFF (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 1 à 43). — M. Beckmann a montré récemment que la *benzophénonoxime* $(C^6H^5)^2C = AzOH$ fournit par l'action de PCl^5, non le chlorure présumé $(C^6H^5)^2C=AzCl$, mais son isomère $C^6H^5CCl=AzC^6H^5$, que l'eau transforme en benzanilide qui elle-même est un isomère de la benzophénonoxime. Le gaz acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentré exercent la même transposition sur diverses acétoximes (*Bull.*, t. **48**, p. 357 et t. **49**, p. 286).

Avec la *p.-chlorobenzophénonoxime* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4Cl}{C^6H^5}>CAzOH$ deux transpositions seraient possibles, de manière à produire l'un des composés

$C^6H^4Cl\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$ ou $C^6H^5CO.AzHC^6H^4Cl$.
p-Chlorobenzanilide. Benzo-p.-chloranilide.

Cette oxime, obtenue en faisant bouillir avec du chlorhydrate d'hydroxylamine la solution alcoolique de l'acétone chlorée, cristallise par le refroidissement en cristaux volumineux, solubles dans l'éther, la benzine, le chloroforme, fusibles à 148-149°; son chlorhydrate cristallise dans l'éther en prismes durs, fusibles à 110°-112°. La transposition qu'éprouve cette acétonoxime chlorée, sous l'influence de PCl^5, de HCl ou de SO^4H^2 conduit *exclusivement* à la *p.-chlorobenzanilide* (fusible à 194°).

La *p.-crésylphénylacétoxime* $\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4.CH^3}{C^6H^5}>CAzOH$, qui cristallise dans l'alcool aqueux en aiguilles incolores, fusibles à 140°, est peu stable et se liquéfie peu à peu à l'air, en émettant des vapeurs nitreuses et en régénérant l'acétone; son chlorhydrate cristallise dans l'éther en prismes volumineux, fusibles à 108-110°, décomposables par l'eau et par l'alcool. Son produit de transposition est la *p.-toluanilide* $C^6H^4CH^3\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5$ et non la benzotoluide $C^6H^5.CO\text{-}AzH.C^6H^4CH^3$.

Phénanthrènequinonemonoxime $\begin{array}{l}C^6H^4\text{-}CO\\ |\quad\ \ |\\ C^6H^4\text{-}CAzOH\end{array}$. — L'auteur a déjà fait connaître sa transposition en *diphénimide* $\begin{array}{l}C^6H^4\text{-}CO\\ |\quad\ \ |\\ C^6H^4\text{-}CO\end{array}>AzH$ [*Bull.*, (3), t. **1**, p. 654]. L'étude qu'a faite l'auteur de cette diphénimide et de ses produits de transformation concorde parfaitement avec les recherches récentes de MM. Graebe et Aubin [*Bull.*, (3), t. **1**,

p. 817]. L'auteur décrit de plus les combinaisons sodique, méthylique et acétylique de cette imide. La *combinaison sodique* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{-}CO \end{matrix}>AzNa$ se sépare sous forme d'une poudre cristalline blanche, fusible à 350°, par l'addition d'éther à la solution de l'imide dans une quantité équivalente de soude alcoolique. Le *dérivé méthylé* se produit par l'action de l'iodure de méthyle à 150°; il est huileux et n'a pu être purifié.

Le *dérivé acétylé* $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C^6H^4\text{-}CO \end{matrix}>Az.OC^2H^3O$ se produit accessoirement dans la transposition moléculaire de la phénanthrènequinonoxime sous l'influence de l'anhydride acétique. Il cristallise en prismes incolores.

La *dioxime* de la phénanthrènequinone n'est connue qu'à l'état d'anhydride $\begin{matrix} C^6H^4\text{-}C{=}Az \\ | \\ C^6H^4\text{-}C{=}Az \end{matrix}>O$ et n'est modifiée ni par HCl, ni par SO^4H^2.

Diphénylènacétoxime $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}>CAzOH$. — Cette oxime, déjà étudiée par M. Janny et par M. Spiegler (*Bull.*, t. **39**, p. 523, et t. **42**, p. 656), fond, d'après l'auteur, à 193-194°. Son *chlorhydrate* cristallise en petites aiguilles orangées. Le *dérivé acétylé* cristallise dans l'alcool aqueux en larges aiguilles, qui fondent à 76°. Le *dérivé benzoylé*, peu soluble dans l'alcool, s'en sépare en prismes jaunes, fusibles à 179°. La combinaison *sodique* est en lamelles allongées, décomposables à 250° sans fondre. Elle est réduite, en solution acide, par le zinc à l'état de *fluorénamine* $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}>CH.AzH^2$, base fusible entre 50 et 60°.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne modifient pas cette oxime, pas plus que celles de l'acide o.-diphénylènecarbonique ou de son amide.

L'action de PCl^5, suivie de celle de l'eau, fournit un composé cristallisable en petites aiguilles aplaties, fusible à 287° et ayant la composition de l'oxime elle-même; néanmoins la nature de ce corps n'est pas encore bien établie. ED. W.

Sur les oximes du benzile et de la désoxybenzoïne; **E. GÜNTHER** (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 44 à 72). — Le benzile fournit 2 dioximes, α et β qui ont été décrites par V. Meyer

et H. Goldschmidt (*Bull.*, t. **40**, p. 568, et t. **41**, p. 519) et dont l'isomérie, d'après V. Meyer et Auwers est d'ordre géométrique (*Bull.*, t. **50**, p. 264). L'auteur a déjà publié une note préalable sur les transpositions que ces oximes peuvent subir dans leur molécule. L'action de HCl sur la solution acétique de la dioxime α (qui fond à 237°) fournit un dérivé diacétylé d'où la saponification met en liberté la dioxime β, fusible à 206°. Le passage de la modification α à la modification β a aussi lieu par HCl, sans l'intervention de l'anhydride acétique. La dioxime β est alors accompagnée d'un composé fusible à 108°, moins soluble dans l'alcool et qui constitue la *dibenzénylazoxime* $C^6H^5.C\langle{}^{Az}_{Az-O}\rangle C.C^6H^5$, isomérique avec l'anhydride de la dioxime $\begin{matrix} C^6H^5.C=Az \\ | \\ C^6H^5.C=Az \end{matrix}\rangle O$, anhydride fusible à 94° (V. Meyer). La constitution du corps fusible à 108° a été démontrée synthétiquement en suivant la marche indiquée par MM. Tiemann et Krüger (*Bull.*, t. **44**, p. 390).

On obtient le même produit en traitant la dioxime α par SO^4H^2,$POCl^3$, ainsi que par PCl^5, à basse température, tandis que la modification β ne le fournit, et seulement en petite quantité, que par l'action de l'acide chlorhydrique. Le produit principal de l'action de $POCl^3$ est l'*oxanilide*.

La benzile-dioxime α donne à chaud avec PCl^5 (en présence de $POCl^3$) le chlorure déjà signalé (*Bull.*, t. **49**, p. 998) $\begin{matrix} C^6H^5.C=AzCl \\ | \\ C^6H^5.C=AzCl \end{matrix}$, correspondant à l'anhydride fusible à 94° et donnant le sel argentique $(C^6H^5.C)^2Az^2O.AzO^3Ag$; l'auteur représente maintenant ce chlorure par la formule $\begin{matrix} C^6H^5.CCl=Az \\ | \\ C^6H^5.CCl=Az \end{matrix}$.

Ce chlorure est vivement décomposé par l'eau et la solution produite abandonne par le refroidissement des aiguilles fusibles à 146° de *dibenzamide* dont la formation reste inexpliquée.

α.-Benzilemonoxime. — Elle a été préparée à l'aide de la désoxybenzoïne en suivant le procédé de V. Meyer et Oelkers (*Bull.*, t. **50**, p. 310). Elle ne donne pas lieu à une transposition moléculaire et les divers agents auxquels on la soumet la décomposent en acides benzoïque et ammoniaque.

La *désoxybenzoïnoxime*, décrite récemment par MM. V. Meyer et Oelkers (*Bull.*, t. **50**, p. 309), est convertie par le chlorure de phosphore en son isomère la phénylacétanilide. ED. W.

Produits d'oxydation de l'acénaphtène; T. EWAN et J.-B. COHEN (*Chem. Soc.*, t. **55**, p. 578). — Les auteurs ont cherché à obtenir les produits d'oxydation de l'acénaphtène, intermédiaires entre ce carbure et l'acide naphtalique, c'est-à-dire l'acénaphtylène-glycol et l'acénaphtène-dicétone :

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ |\\ CHOH\end{array}\right. \quad \text{et} \quad C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right. .$$

L'action de l'oxyde ou du nitrate de plomb, en présence de l'eau, sur le bromure d'acénaphtène bibromé $C^{12}H^8Br^2.Br^4$, a seulement donné un composé contenant encore du brome, fusible à 126-129°, et ayant pour formule $C^{12}H^4O^2Br^2$.

Mono-acétate d'acénaphtylène-glycol. — En traitant 2 grammes de dibromure d'acénaphtylène par 2 grammes de potasse caustique et 7 à 8 grammes d'acide acétique cristallisable, et chauffant à l'ébullition, on obtient, après neutralisation par la soude, un composé solide qu'on fait recristalliser dans l'acide acétique ou l'alcool; il fond alors à 122-122°,5, c'est le mono-acétate d'acénaphtylèneglycol

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}CHOH\\ |\\ CHOOC^2H^3\end{array}\right. ;$$

Il se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, facilement solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'alcool méthylique.

Diacétate d'acénaphtylène-glycol. — En faisant bouillir le composé précédent avec de l'anhydride acétique, on obtient un composé cristallisé en aiguilles jaunes qui fondent à 130° : c'est le diacétate d'acénaphtylèneglycol

$$C^{10}H^6\left\langle\begin{array}{l}CHO^2C^2H^3\\ |\\ CHO^2C^2H^3\end{array}\right. .$$

Acénaphtylèneglycol. — La saponification des composés précédents par la potasse alcoolique donne l'acénaphtylèneglycol, qui fond à 204-205°; ce glycol est peu soluble dans l'alcool méthylique froid et l'eau chaude. L'oxydation de ce composé, par une solution alcaline étendue de permanganate de potassium froide, a donné de l'acide naphtalique, et pas de produits intermédiaires.

Les auteurs ont préparé le monobenzoate de leur glycol par l'action du benzoate d'argent sur le bromure d'acénaphtylène; cet éther fond à 189-190°.

Les auteurs n'ont pu obtenir des éthers de l'acénaphtylèneglycol, par l'action de l'alcoolate de sodium et des iodures alcooliques; ils

ont seulement obtenu dans cette action un composé $C^{12}H^{8}O$, fusible à 119-119°,5, qu'ils regardent comme l'acétone :

$$C^{10}H^{6}\left\langle \begin{array}{l} CH^{2} \\ | \\ CO \end{array} \right. .$$

L'éthylate de sodium, réagissant sur l'acénaphtène bromé en solution alcoolique, régénère l'acénaphtène ; en solution benzénique, l'éthylate de sodium sec donne de l'acénaphtylène ; les auteurs n'ont pu trouver d'explication satisfaisante de ces réactions; ils ont préparé l'acénapthène tétrabromé $C^{12}H^{6}Br^{4}$, qui fond à 161-162°, et l'acénaphtène tribromé $C^{12}H^{7}Br^{3}$, fusible à *88-90*.

L'action de l'acide chlorochromique sur l'acénaphtène donne un composé amorphe insoluble dans le sulfure de carbone, qui a la composition $C^{12}H^{10}(CrO^{2}Cl^{2})^{2}$. A. C.

Nouvelles expériences sur les amidoximes et les azoximes ; F. TIEMANN (*D. ch. G.*, t. **22**, p. *2391*). — M. Tiemann rend compte dans plusieurs longs mémoires de travaux qu'il a exécutés en collaboration avec ses élèves, MM. H. Wolff, H. Müller, J. Weise, L. Schubart, E. Oppenheimer, E. Richter, et qui peuvent se résumer ainsi :

Les amidoximes sont des combinaisons qui prennent naissance dans l'action de l'hydroxylamine sur les nitriles :

$$R\text{-}CAz + AzH^{2}OH = R\text{-}C\left\langle \begin{array}{l} AzOH \\ AzH^{2} \end{array} \right. .$$

Cette réaction a été étendue aux nitriles des acides polyatomiques, aux nitriles des acides aromatiques et des acides de la série de la naphtaline ; on a le droit de la considérer comme caractéristique des nitriles.

On peut aussi préparer les amidoximes en faisant réagir l'hydroxylamine sur les thioamides :

$$R\text{-}CS\text{-}AzH^{2} + AzH^{2}OH = H^{2}S + R\text{-}C\left\langle \begin{array}{l} AzOH \\ AzH^{2} \end{array} \right. .$$

Cette réaction ne réussit pas sur les amides.

Les amidoximes sont, en général, solubles dans l'eau ; elles se dissolvent aussi bien dans les acides que dans les bases. Elles donnent avec le chlorure ferrique une coloration rouge intense ; enfin elles jouissent de propriétés réductrices très nettes. Elles donnent avec la liqueur de Fehling un précipité floconneux vert, et elles fournissent avec le nitrate d'argent ammoniacal un miroir d'argent métallique.

La propriété la plus saillante des amidoximes est celle qu'elles

ont de se combiner aux anhydrides ou aux chlorures d'acides en donnant naissance à des combinaisons que M. Tiemann nomme *azoximes :*

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzOH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + \begin{matrix}Cl\\ \end{matrix}\searrow CO\text{-}R' = HCl + H^2O + R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ Az\end{matrix}C\text{-}R'$$

Il arrive assez fréquemment que la réaction se fasse en deux phases, et que l'on puisse obtenir le dérivé intermédiaire

$$R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ AzH^2\end{matrix}\searrow CO\text{-}R'$$

qui ensuite perd de l'eau en fermant la chaîne.

Les anhydrides des acides bibasiques donnent des acides azoximecarboniques. Ainsi l'anhydride succinique réagit de la manière suivante :

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzOH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + \begin{matrix} & O & \\ CO & & CO\\ CH^2 & — & CH^2\end{matrix} = R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ Az\end{matrix}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH + H^2O$$

L'éther acétylacétique réagit également sur les amidoximes d'une manière fort intéressante ; il s'y combine en donnant naissance à des *acétylazoximes :*

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow AzOH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + OC^2H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}COCH^3 = C^2H^5OH + H^2O + R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ Az\end{matrix}C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Ces acétylazoximes donnent eux-mêmes des oximes et des hydrazones ; ce sont de veritables acétones aisément dédoublables en azoximes et acide acétique.

Les aldéhydes réagissent sur les amidoximes en donnant des composés que M. Tiemann appelle R-ydène-amidoximes et qui sont de véritables azoximes dihydrogénées :

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}OH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + OCH\text{-}R' = 2H^2O + R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ AzH\end{matrix}CH\text{-}R'$$

D'ailleurs, l'acide sulfurique et le permanganate de potassium transforment aisément ces composés en les azoximes correspondantes :

$$R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ AzH\end{matrix}CH\text{-}R' + O = H^2O + R\text{-}C\begin{matrix}Az - O\\ \\ Az\end{matrix}C\text{-}R'$$

L'éther chloroxycarbonique réagit sur les amidoximes en donnant un éther amidoximecarbonique :

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}OH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + Cl\text{-}CO^2C^2H^5 = HCl + R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{—}O\searrow COOC^2H^5\\ \searrow AzH^2\end{matrix}$$

La réaction peut aller plus loin ; il se forme 1 molécule d'alcool, et la chaîne se ferme :

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{—}O\searrow CO^2\text{-}OC^2H^5\\ \searrow AzH^2\end{matrix} = C^2H^5OH + R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{—}O\searrow\\ \searrow AzH\nearrow\end{matrix}CO$$

On obtient immédiatement ce corps en faisant réagir l'oxychlorure de carbone au lieu de l'éther chloroxycarbonique.

Le sulfure de carbone donne une réaction analogue à celle de l'oxychlorure de carbone. Tandis que ce dernier fournit des *carbonylimidoximes*, il donne naissance à des *thiocarbonylimidoximes :*

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}OH\\ \searrow AzH^2\end{matrix} + CS^2 = H^2O + R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{—}S\searrow\\ \searrow AzH\nearrow\end{matrix}CS$$

Jusqu'ici nous avons décrit des réactions des amidoximes qui intéressent également le groupe AzOH et le groupe AzH^2, puisque la chaîne se ferme. Les amidoximes possèdent les réactions qui sont spéciales à chacun de ces deux groupes.

Elles sont susceptibles de donner des dérivés sodés

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}ONa\\ \searrow AzH^2\end{matrix},$$

que les iodures alcooliques transforment en éthers. On obtient ces dérivés sodés en traitant leur solution alcoolique par l'éthylate de sodium ; on obtient finalement des éthers de formule

$$R\text{-}C\begin{matrix}\nearrow Az\text{-}OR'\\ \searrow AzH^2\end{matrix}.$$

Ces éthers ne peuvent plus donner d'azoximes, à cause de la disparition du groupe OH ; mais ils jouissent encore de toutes les opriétés des amidoximes inhérentes au groupement AzH^2. Ils ossèdent de plus une qui leur est spéciale.

l'on traite leur solution dans l'acide sulfurique par le nitrite

de sodium, en ayant soin de refroidir, il se fait la réaction suivante :

$$R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OR}' \\ \text{AzH}^2\end{cases} + 2AzO^2H = 2H^2O + R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OR}' \\ \text{O-AzO}\end{cases} + Az^2.$$

Ce corps est un éther de l'oxime de l'anhydride de l'acide R-CO²H et de l'acide nitreux ; l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le décompose :

$$R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OR}' \\ \text{O-AzO}\end{cases} + HCl = AzO^2H + R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OR}' \\ \text{Cl}\end{cases}.$$

Ce nouveau corps est un éther de l'oxime du chlorure d'acide R-COCl.

Arrivons aux propriétés qui sont communiquées aux amidoximes par le groupement AzH^2.

Les amidoximes donnent des produits d'addition avec l'acide cyanique, les éthers isocyaniques et les éthers isosulfocyaniques (sénévols) ; ces produits d'addition sont des urées ou des sulfo-urées :

$$R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OH} \\ \text{AzH}^2\end{cases} + CO\text{-}AzC^6H^5 = R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OH} \\ \text{AzH-CO-AzHC}^6\text{H}^5\end{cases},$$

$$R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OH} \\ \text{AzH}^2\end{cases} + CS\text{-}AzC^6H^5 = R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OH} \\ \text{AzH-CS-AzHC}^6\text{H}^5\end{cases}.$$

On peut imaginer l'existence d'amidoximes substituées dans le groupe AzH^2, d'anilidoximes, par exemple ; mais il est évident qu'on ne peut les obtenir par le premier procédé de préparation des amidoximes. Le second permet de combler cette lacune ; les amidoximes substituées prennent naissance dans l'action de l'hydroxylamine sur les thioamides substitués :

$$R\text{-}CS\text{-}AzHR' + AzH^2OH = H^2S + R\text{-}C\begin{cases}\text{AzOH} \\ \text{AzHR}'\end{cases}.$$

Ces amidoximes ne donnent pas d'azoximes par les anhydrides d'acide, mais bien des sels de ces acides :

$$R\text{-}C\begin{cases}\text{Az-OH} \\ \text{AzHR}'\end{cases} + R''COCl = R\text{-}C\begin{cases}\text{Az — O — COR}'' \\ \text{AzHR}'\end{cases}$$

Il manque 1 atome d'hydrogène au groupe AzH^2 pour que la chaîne puisse se fermer.

Les aldéhydes, l'éther chloroxycarbonique et l'oxychlorure de

carbone, qui n'empruntent, pour fermer la chaîne, que 1 atome d'hydrogène à chacun des deux groupements, réagissent encore sur ces amidoximes :

$$R\text{-}C\begin{cases}\nearrow Az\text{-}OH \\ \searrow AzHR'\end{cases} + OHC\text{-}R'' = H^2O + R\text{-}C\begin{cases}\nearrow Az-O \searrow \\ \searrow AzR' \nearrow\end{cases}CH\text{-}R''$$

$$R\text{-}C\begin{cases}\nearrow Az\text{-}OH \\ \searrow AzHR'\end{cases} + \begin{matrix}Cl \\ Cl\end{matrix}\!>\!CO = 2HCl + R\text{-}C\begin{cases}\nearrow Az-O \searrow \\ \searrow AzR' \nearrow\end{cases}CO$$

Ces quelques généralités exposées, nous pouvons décrire très brièvement les nombreux dérivés qui ont été préparés par M. Tiemann et ses élèves, renvoyant pour de plus amples développements aux mémoires originaux.

H. WOLFF (p. 2395). *Phénylallénylléthoximenitrite*

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C\begin{cases}\nearrow Az\text{-}OC^2H^5 \\ \searrow OAzO\end{cases} = C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C(Az\text{-}OC^2H^5)(O\text{-}AzO).$$

On traite l'éther éthylique de l'amidoxime du nitrile cinnamique par l'acide sulfurique et le nitrite de sodium ; ce corps se décompose au-dessus de 55°. L'acide chlorhydrique le transforme dans le chlorure $C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C(Az\text{-}OC^2H^5)Cl$. Ce sel donne un dibromure $C^6H^5\text{-}CHBr\text{-}CHBr\text{-}C(Az\text{-}OC^2H^5)Cl$.

Éther phénylallénylphénylur amidoxime-éthylique

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C(Az\text{-}OC^2H^5)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5.$$

Éther phénylallénylamidoxime-éthylique et cyanate de phényle, fondant à 155-156°.

Phénylallénylphénylur amidoxime

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C(AzOH)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5.$$

Phénylallénylamidoxime et cyanate de phényle; fond à 158-159°.

Phénylallénylur amidoxime

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C(AzOH)\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2.$$

Phénylallénylamidoxime et acide cyanique ; fond à 158-159°.

Phénylallénylamidoximecarbonate d'éthyle

$$C^6H^5\text{-}CH\text{-}CH\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2,$$

Phénylallénylamidoxime et éther chloroxycarbonique ; fond à '01°.

Phénylallénylimidoximecarbonyle

$$C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}C\begin{cases}\text{Az}\;\;\text{O}\\ \\ \text{AzH}\end{cases}\text{CO}$$

Ce corps prend naissance quand on chauffe le précédent au-dessus de son point de fusion ; il fond à 199-200°.

H. MULLER (p. 2401). *Benzénylphénylimidoximecarbonyle*

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\text{Az}\;\;\text{O}\\ \\ \text{AzC}^6\text{H}^5\end{cases}\text{CO}$$

Action du chlorure de carbonyle sur la benzénylamidoxime ; il se forme d'abord la carbonyldibenzénylamidoxime

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\text{Az}\;\;\text{O}\\ \\ \text{AzH}^2\end{cases}\text{CO}\begin{cases}\text{O}\;\;\text{Az}\\ \\ \text{H}^2\text{Az}\end{cases}\text{C-C}^6\text{H}^5$$

qui se condense ensuite. Le produit de condensation fond à 166-167°.

Chloralbenzénylanilidoxime. — Chloral anhydre et benzénylanilidoxime, produit d'addition incristallisable, fondant à 128-130° ; cette combinaison est dédoublée par l'ébullition avec l'eau.

Éthylbenzamide. — Ce composé prend naissance par l'action du chlorure de benzoyle sur une solution éthérée d'éthylamine. Il fond à 69-70°.

Benzoparatoluidide $C^6H^5\text{-CO-AzH-}C^6H^4\text{-}CH^3$. — Chlorure de benzoyle et paratoluidine ; fond à 157-158° ; ce composé est transformé par le pentasulfure de phosphore en *thiobenzoparatoluidide* $C^6H^5\text{-CS-AzH-}C^6H^4\text{-}CH^3$, qui fond à 128-129°, et qui, soumis à l'action de l'hydroxylamine, fournit la *benzénylparatoluidoxime* $C^6H^5\text{–C(AzOH)(AzHC}^6H^4CH^3)$, fusible à 176°.

La benzénylparatoluidoxime, traitée à son tour par l'éther chloroxycarbonique, est transformée en *benzénylparatoluylimidoximecarbonyle*

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\text{Az}\;\;\text{O}\\ \\ \text{AzC}^6\text{H}^4\text{CH}^3\end{cases}\text{CO}$$

qui fond à 163°.

Éthénylanilidoxime $CH^3\text{-C(AzOH)AzHC}^6H^5$. — Thioacétanilide et hydroxylamine ; fond à 120-121°. Le chlorure de benzoyle la

transforme en un dérivé benzoylé CH^3-C(Az-O-CO-C^6H^5)AzHC^6H^5, qui fond à 110°.

Méthénylanilidoxime HC(AzOH)AzHC^6H^5. — Thioformanilide et hydroxylamine ; ce corps fond à 116° et donne un dérivé benzoylé fondant à 144-145°.

F. TIEMANN (p. 2412). *Ethylidènebenzénylamidoxime*

Az O
C^6H^5-C CH-CH^3
AzH

Aldéhyde acétique et benzénylamidoxime. Ce corps fond à 82° ; l'oxydation le transforme en *benzénylazoxime-éthényle,* fondant à 41°.

Benzénylazoxime-acétyléthényle

Az O
C^6H^5-C C-CH^2-CO-CH^3
Az

Éther acétylacétique et benzénylamidoxime ; fond à 86° ; son oxime fond à 80°, et son hydrazone à 126°.

J. WEISE (p. 2418). *Paranitrobenzénylamidoxime*

AzO^2-C^6H^4-C(AzOH)AzH^2.

Nitrile paranitrobenzoïque et hydroxylamine ; fond à 169° et bout sans décomposition ; son éther éthylique fond à 59-60°.

Paranitrobenzénylazoxime-éthényle

Az O
C^6H^4(AzO^2)-C C-CH^3
Az

S'obtient en partant du corps précédent et de l'anhydride acétique ; il fond à 144° ; le dérivé benzénylé correspondant fond à 198°.

Paranitrobenzénylamidoximecarbonate d'éthyle

C^6H^4(AzO^2)-C(Az-O-$CO^2C^2H^5$)AzH^2.

Paranitrobenzénylamidoxime et éther chloroxycarbonique ; il fond à 169° et se décompose, quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, en *paranitrobenzénylimidoximecarbonyle*, fondant à 286°

Az O
C^6H^4(AzO^2)-C CO
AzH

Carbonyldiparanitrobenzénylamidoxime

$$C^6H^4(AzO^2)\text{-}C(AzH^2)(Az\text{-}O\text{-}CO\text{-}O\text{-}Az)AzH^2.C\text{-}C^6H^4\text{-}AzO^2.$$

Paranitrobenzénylamidoxime et chlorure de carbonyle ; fond à 232°.

Ethylèneparanitrobenzénylamidoxime

$$C^6H^4(AzO^2)\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az - O \diagdown}{\diagdown AzH \diagup}CH\text{-}CH^3$$

Paranitrobenzénylamidoxime et aldéhyde acétique ; fond à 252°.

Monochloréthylidèneparanitrobenzénylamidoxime

$$C^6H^4(AzO^2)\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az - O \diagdown}{\diagdown AzH \diagup}CH\text{-}CH^2Cl$$

Éther bichloré et paranitrobenzénylamidoxime. L'éther bichloré agit comme l'acide chlorhydrique, l'alcool et l'aldéhyde monochlorée. Le produit obtenu fond à 176°.

Paranitrobenzényléthoximenitrite

$$C^6H^4(AzO^2)\text{-}C(AzOC^2H^5)\text{-}OAzO.$$

Paranitrobenzénylamidoxime éthylé et acide nitreux ; fait explosion à 55°.

Paranitrobenzénylazoxime-acétyléthényle

$$C^6H^4(AzO^2)\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Az - O \diagdown}{\diagdown Az \diagup}C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Paranitrobenzénylamidoxime et éther acétylacétique ; fond à 140°.

Paramidobenzénylamidoxime $C^6H^4(AzH^2)\text{-}C(AzOH)AzH^2$.—Réduction du dérivé nitré par le chlorure stanneux ; bout vers 160° et se décompose à 174°.

Orthonitroparatolunitrile. — Ce corps, préparé par la méthode de Sandmeyer (cyanure cuivreux et nitrite de sodium) avec la nitrotoluidine

$$C^6H^3(AzH^2)(AzO^2)(CH^3)$$

(noyau benzénique : AzH^2 en haut, AzO^2 en position voisine, CH^3 en bas)

fond à 99°. L'hydroxylamine le transforme en une amidoxime fon-

dant à 161°. La réduction de cette amidoxime par le chlorure stanneux donne un dérivé amidé, fondant à 166°.

L. SCHUBART (p. 2433). — *Parahomobenzénylazoxime-éthényle*

$$CH^3\text{-}\underset{4\quad\ 1}{C^6H^4}\text{-}C\begin{matrix}\text{Az — O}\\ \diagup\ \ \ \ \diagdown\\ \diagdown\ \ \ \ \diagup\\ \text{Az}\end{matrix}C\text{-}CH^3$$

Parahomobenzénylamidoxime et anhydride acétique; fond à 80°. Il donne un éther éthylique que l'acide chlorhydrique et le nitrite de sodium transforment en *chlorure de parahomobenzényléthoxime* $CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C(AzOC^2H^5)Cl$; l'acide bromhydrique fournit également un bromure.

Acide parahomobenzénylazoxime-prophényl-ω-carbonique

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C\begin{matrix}\text{Az — O}\\ \diagup\ \ \ \ \diagdown\\ \diagdown\ \ \ \ \diagup\\ \text{Az}\end{matrix}C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOH$$

Parahomobenzénylamidoxime et anhydride succinique; fond à 138°,5.

Parahomobenzényluramidoxime

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2).$$

— Chlorhydrate de parahomobenzénylamidoxime et cyanate de potassium ; fond à 170°.

Parahomobenzénylphénylsulfo-uramidoxime

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CS\text{-}AzHC^6H^5).$$

Phénylsénévol et parahomobenzénylamidoxime ; fond à 190°.

Parahomobenzénylphényluramidoxime

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5).$$

Parahomobenzénylamidoxime et cyanate de phényle ; fond à 155°.

Parahomobenzénylamidoxime carbonate d'éthyle

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2.$$

Parahomobenzénylamidoxime et éther chloroxycarbonique ; fond à 130°.

Parahomobenzénylimidoximecarbonyle

$$CH^3\text{-}C^6H^4\text{-}C\begin{matrix}\text{Az — O}\\ \diagup\ \ \ \ \diagdown\\ \diagdown\ \ \ \ \diagup\\ \text{AzH}\end{matrix}CO.$$

Produit de décomposition du précédent ; fond à 220°.

Diparahomobenzénylazoxime

Az — O

CH^3-C^6H^4-C ⟨ ⟩ C-C^6H^4-CH^3

Az

Action d'un grand excès d'anhydride acétique sur la parahomobenzénylamidoxime; fond à 135°..

Éthylidèneparahomobenzénylamidoxime

Az — O

CH^3-C^6H^4-C ⟨ ⟩ CH-CH^3

AzH

Parahomobenzénylamidoxime et aldéhyde acétique ; fond à 127°,5.

Parahomobenzénylazoxime-acétyléthényle

Az — O

CH^3-C^6H^4-C ⟨ ⟩ C-CH^2-CO-CH^3

Az

Parahomobenzénylamidoxime et éther acétylacétique; fond à 97°.

Orthohomobenzénylamidoxime. — Orthohomobenzonitrile et hydroxylamine; fond à 149°,5. Son éther éthylique fond à 140°, son benzoate à 145°. Il se combine au chlorure de benzoyle en donnant l'*orthohomobenzénylazoximebenzényle*

Az — O

CH^3-C^6H^4-C ⟨ ⟩ C-C^6H^5

Az

qui fond à 80°.

Parahomobenzénylimidoximethiocarbonyle

Az — S

CH^3-C^6H^4-C ⟨ ⟩ CS

AzH

Parahomobenzénylamidoxime et sulfure de carbone; fond à 165°.

E. OPPENHEIMER (p. 2442). — Cet auteur a fait des dérivés de l'amidoxime d'un nitrile xylénique, celui de l'acide *orthoparadiméthylbenzoïque*

CAz

C^6H^3 ring with CH^3 (ortho)

CH^3

Il prépare ce nitrile par la méthode de Sandmeyer, en partant de la xylidine asymétrique (1.2.4). Ce nitrile fond à 23-24°.

Xylénylamidoxime $(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C(AzOH)(AzH^2)$. — Nitrile xylylique et hydroxylamine; il fond à 178°; son éther éthylique fond à 172°. Il se combine au chlorure de benzoyle en donnant un dérivé benzoylé fondant à 158°. Ce dernier se condense en perdant 1 molécule d'eau et donnant le *xylénylazoximebenzényle*

Az O

$(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C \quad C\text{-}C^6H^5$

Az

qui fond à 98°.

L'*acétylxylénylamidoxime* $(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C(AzOCOCH^3)AzH^2$ fond à 189°; il se transforme aisément en *xylénylazoxime-éthényle*

Az O

$(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C \quad C\text{-}CH^3$

Az

qui fond à 89°.

Acide xylénylazoximepropényl-ω-carbonique. — Xylénylamidoxime et anhydride succinique; fond à 112°.

Xylénylamidoximecarbonate d'éthyle

$$(CH^3)^2\text{-}(C^6H^3)\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2.$$

Xylénylamidoxime et éther chloroxycarbonique ; fond à 142° ; se décompose en donnant le *xylénylimidoxime-carbonyle*

Az O

$(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C \quad CO$

AzH

fondant à 182°.

Chloralxylénylamidoxime. — Produit d'addition fondant à 112°.

Xylénuramidoxime. — Chlorhydrate de xylénylamidoxime et cyanate de potassium ; fond à 155°.

Xylénylphényluramidoxime

$$(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5).$$

Xylénylamidoxime et cyanate de phényle ; fond à 138°.

Xylénylphénylsulfo-uramidoxime

$$(CH^3)^2C^6H^3\text{-}C(AzOH)(AzH\text{-}CS\text{-}AzHC^6H^5).$$

Xylénylamidoxime et phénylsénévol ; fond à 150°.

E. RICHTER (p. 2249). — Cet auteur a transformé l'α- et la

β-naphtylamine en nitriles par la méthode de Sandmeyer et a fait les amidoximes de ces nitriles.

α-Naphténylamidoxime $C^{10}H^7(AzOH)(AzH^2)$; fond à 148-149°.

β-Naphténylamidoxime ; fond à 150° ; son chlorhydrate fond à 178°.

Benzoyl-β-naphténylamidoxime. — Ce corps fond à 179° ; il perd de l'eau en donnant le *β-naphténylazoxime-benzényle*

$$C^{10}H^7\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup Az - O \diagdown \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\!\diagup \end{matrix}C\text{-}C^6H^5$$

qui fond à 116°.

Le *dérivé acétylé* correspondant fond à 154° ; il se décompose également en donnant une azoxime, le *β-naphténylazoxime-éthényle,* qui fond à 87°.

β-Naphténylamidoximecarbonate d'éthyle

$$C^{10}H^7\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2.$$

β-Naphténylamidoxime et éther chloroxycarbonique ; il fond à 121° et se décompose en donnant le *β-naphténylimidoxime-carbonyle*

$$C^{10}H^7\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup Az - O \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix}CO$$

qui fond à 216°.

L'éther éthylique de la β-naphténylamidoxime fond à 74-75°.

Éthylidène-β-naphténylamidoxime

$$C^{10}H^7\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup Az - O \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix}CH\text{-}CH^3$$

Aldéhyde acétique et β-naphténylamidoxime ; fond à 121-122°.

β-Naphténylazoxime-acétyléthényle

$$C^{10}H^7\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup Az - O \diagdown \\ \diagdown Az \diagup\!\!\!\!\diagup \end{matrix}C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3$$

Ether acétylacétique et β-naphténylamidoxime ; fond à 108-109°.

Acétyl-α-naphténylamidoxime. — Ce corps fond à 129° ; il n'a pu fournir d'azoxime.

α-Naphténylamidoximecarbonate d'éthyle

$$C^{10}H^7\text{-}C(Az\text{-}O\text{-}CO^2C^2H^5)AzH^2.$$

α-Naphténylamidoxime et éther chloroxycarbonique; fond à 111° et se décompose en donnant l'*α-naphténylimidoximecarbonyle*

$$C^{10}H^7\text{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup Az - O \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup\end{matrix}CO$$

qui fond à 189°. L. BV.

Préparation et propriétés de quelques dérivés de la pyrrolidone; O. KÜHLING (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2364). — Quand on fait réagir l'acide cyanhydrique anhydre sur l'éther lévulique, il se forme un produit d'addition

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}OH \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5. \\ CAz\end{cases}$$

Si l'on traite ce produit, sans l'isoler, par l'aniline, et qu'on chauffe le mélange au bain-marie, il se forme d'abord le corps

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}AzHC^6H^5 \\ CH^2\text{-}CH^2\text{-}COOC^2H^5, \\ CAz\end{cases}$$

qui perd 1 molécule d'alcool, suivant l'équation :

$$\begin{matrix} & AzHC^6H^5 & \\ {CH^3 \atop CAz}\!>\!C & & CO\text{-}OC^2H^5 \\ CH^2 & \text{—} & CH^2 \end{matrix} = C^2H^5OH + \begin{matrix} & AzC^6H^5 & \\ CO & & C\!<\!{CH^3 \atop CAz} \\ CH^2 & \text{—} & CH^2 \end{matrix}$$

Ce corps, que l'auteur nomme *nitrile-1-phényl-2-méthylpyrrolidone-2-carbonique*, forme une huile visqueuse, qui ne cristallise pas. On la débarrasse de l'excès d'acide cyanhydrique et de l'alcool en chauffant au bain-marie, et de l'excès d'aniline par des épuisements à l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré et froid transforme ce nitrile en amide. Cette amide cristallise dans l'alcool en beaux cristaux fondant à 127°.

Cette amide peut ensuite être transformée en acide; mais on obtient de meilleurs rendements en transformant le nitrile en éther éthylique, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans sa solution dans l'alcool absolu. L'éther éthylique est ensuite saponifié par la potasse. L'acide est très soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dans l'éther; il fond à 183°.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution alcoolique du nitrile, on obtient la thioamide correspondante, qui fond à 193°.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine le transforme en une amidoxime fondant à 120° en se décomposant.

L'ammoniaque réagit sur l'éther lévulique d'une manière analogue; les dérivés qui prennent naissance dérivent de la pyrrolidone, au lieu de dériver de la 1-*phénylpyrrolidone*.

L'auteur a obtenu le *nitrile 2-méthylpyrrolidone-2-carbonique*. Ce nitrile est cristallisé et fond à 141°. Il n'a pu être transformé en amide ni en acide, mais l'hydrogène sulfuré le transforme aisément en une thioamide fondant à 220°; on obtient aisément avec l'hydroxylamine une amidoxime fondant à 156°. L. BV.

Sur les acides nitropyrrol-α-carboniques; F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2503). — Ciamician et Silber ont montré (*Bull.*, t. **47**, p. 349) que la nitration directe de l'acide pyrrol-α-carbonique donnait lieu à un dégagement d'acide carbonique, pendant qu'il se formait deux *dinitropyrrols* isomères. L'auteur a réussi à obtenir deux acides *nitropyrrol-α-carboniques* isomères en nitrant non pas l'acide, mais l'éther méthylique de l'acide pyrrol-α-carbonique. Ces deux acides nitrés sont isomères d'un troisième qui a été obtenu par Ciamician et Danesi (*D. ch. G.*, t. **15**, p. 1082) par la nitration du pyrocolle. On connait donc actuellement les trois acides *nitropyrrol-α-carboniques* isomères possibles, mais la position du groupe AzO^2 dans chacun d'entre eux n'a pas encore été déterminée.

L'acide *nitropyrrol-α-carbonique* de Ciamician et Danesi fond à 144-146°.

Le premier acide d'Anderlini fond à 161°, et son éther méthylique à 179°.

Le second fond à 217°, et son éther méthylique à 197°. L. BV.

Action de l'iodure de méthyle sur la tétraméthyldihydropyridine; F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2506). — L'auteur a indiqué dans un précédent mémoire [Ciamician et Anderlini [*Bull.*, 3° s., **2**, p. 435)] que l'iodure de méthyle transformait le pyrrol en *tétraméthyldihydropyridine*

```
              C-CH³
           //      \
   CH³-C             C-CH³
        ||             |
   CH³-C             CH²
           \        /
              AzH
```

Cette base bout à 158°. Il a fait réagir à nouveau l'iodure de

méthyle sur cette *dihydroparvoline*. Il a obtenu un iodométhylate soluble dans l'eau, qu'il a transformé en chlorhydrate par le chlorure d'argent, puis en chloraurate. Ce chloraurate est celui d'une *pentaméthyldihydropyridine*, le même qui a été obtenu par Ciamician et l'auteur (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 656) en faisant réagir l'Az-méthylpyrrol sur l'iodure de méthyle. Cette base, qui a pour constitution

$$
\begin{array}{ccc}
 & C\text{-}CH^3 & \\
CH^3\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\
CH^3\text{-}C & & CH^2 \\
 & AzCH^3 &
\end{array}
$$

bout à 188-189°. L'auteur a fait réagir sur cette base l'iodure de méthyle afin d'épuiser l'action de ce réactif; il a obtenu un iodométhylate incristallisable, dont il a fait deux parts. La première était traitée par la potasse, puis la base mise en liberté transformée en chloraurate ; la seconde était transformée en chlorhydrate par le chlorure d'argent, puis en chloraurate ; les deux chloraurates furent trouvés identiques. Quant à la base, sa composition répond à celle d'une *heptaméthyldihydropyridine ;* l'auteur lui assigne la constitution :

$$
\begin{array}{ccc}
 & C\text{-}CH^3 & \\
CH^3\text{-}C & & C\text{-}CH^3 \\
CH^3\text{-}C & & C{<}^{CH^3}_{CH^3} \\
 & AzCH^3 &
\end{array}
$$

Le chloraurate fond à 100°. L. BV.

Sur la pyrroline; F. ANDERLINI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2512). — Cette base a été découverte par Ciamician et Dennstedt (*Bull.*, t. **39**, p. 127) dans la réduction du pyrrol par l'acide acétique et la poudre de zinc.

L'auteur a préparé quelques sels et quelques dérivés de cette base.

Le *chloraurate* fond à 152° ; le picrate, à 156° ; le dérivé *benzoylé* est un liquide huileux bouillant à 160-161° sous une pression de 2 millimètres. Le dérivé *benzylé* forme un chloraurate fondant à 111°. L. BV.

Sur quelques dérivés des pyrrols alcoylés; C. U. ZANETTI (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2515). — L'auteur a montré, en llaboration avec Cicamician (*D. ch. G.*, t. **11**, p. 659), q l'ac- des iodures alcooliques sur le pyrrol potassé donnait un mé-

lange de pyrrols Az-alcoylés et C-alcoylés. Il a repris la réaction de l'iodure d'éthyle.

Az-éthylpyrrol. — Cette combinaison bout à 129-130° sous une pression de 762 millimètres. L'auteur a établi sa constitution en la transformant en *tétrabromo-Az-éthylpyrrol*, qui fond à 83°. Ce produit est à son tour oxydé par l'acide nitrique de densité 1.49, et fournit alors la *dibromomaléinéthylimide*, qui fond à 93-94° :

$$\begin{array}{c} AzC^2H^5 \\ CO\diagup\quad\diagdown CO \\ BrC=\!=\!=CBr \end{array}$$

Dibromomaléinéthylimide.

L'*Az-éthylpyrrol*, chauffé à 250° pendant sept heures en tubes scellés avec 10 fois son poids d'anhydride acétique, se transforme en un mélange de *C-acétyl-Az-éthylpyrrol* et de *C-diacéthyl-Az-éthylpyrrol.* Ce dernier fond à 58-59° et bout vers 300°.

C-éthylpyrrol. — Cet isomère de l'Az-éthylpyrrol se combine à la potasse et bout entre 150 et 180°. C'est un mélange de l'α et du β-éthylpyrrol. L'auteur l'a traité par l'anhydride acétique et l'acétate de sodium en tube scellé. Il a obtenu un liquide qu'il a séparé en 2 fractions bouillant à 210-235° et 240-255°.

La première constituait un *Az-acétyl-C-éthylpyrrol*, la portion supérieure pouvait être partiellement amenée à cristalliser. Les cristaux obtenus fondent à 42-44°, et sont sans doute identique au dérivé acétylé du C-éthylpyrrol de Dennstedt et Zimmermann (*Bull.*, t. **47**, p. 643). Ce dérivé solide donne un sel d'argent, ce qui indique que le groupe acétyle n'est pas lié à l'azote. Quant à la portion restée liquide, elle donne également un sel d'argent, ayant la même composition. Elle est sans doute le dérivé C-acétylé d'un C-éthylpyrrol différent.

L'*Az-propylpyrrol* bout à 145°,5-146°,5. Le *C-propylpyrrol*, qui prend naissance dans la même réaction, bout entre 160 et 180°; c'est sans doute un mélange des deux isomères. L. BV.

Sur l'éther thio-acétylacétique; K. BUCHKA et **C. SPRAGUE** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2541). — L'un des auteurs a déjà depuis assez longtemps étudié la formation de l'éther thio-acétylacétique (*Bull.*, t. **46**, p. 346). Ce composé fut d'abord obtenu par H. Hübner dans l'action du sous-chlorure de soufre sur l'éther acétylacétique sodé. La réaction est la suivante :

$$2(CH^3\text{-}CO\text{-}CHNa\text{-}COOC^2H^5) + S^2Cl^2 = S + 2NaCl + C^{12}H^{18}O^6S.$$

La constitution de ce corps peut être représentée par le schéma :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \\ \qquad\qquad \rangle S \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \end{array}$$

La même combinaison a été obtenue par Delisle (*Bull.*, t. **48**, p. 659) dans l'action du chlorure de soufre SCl^2 sur l'éther acétylacétique: il lui donne pour constitution :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}CO^2C^2H^5 \\ \qquad \backslash O \\ \qquad\quad \rangle S \\ \qquad / O \\ CH^3\text{-}C{=}CH\text{-}COOC^2H^5 \end{array}$$

Enfin est venu un travail de Schönbrodt (*Ann. Chim. Pharm.*, t. **258**, p. 197), obtenant le même composé en faisant réagir le chlorure de soufre sur l'acétylacétate d'éthyle cuivrique. Il établissait que la première formule était la bonne en montrant que le dédoublement de l'éther thio-acétylacétique par la potasse donnait naissance à de l'acide thioglycolique :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \\ \qquad\qquad \rangle S \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \end{array} + 4KOH = \begin{array}{l} CH^2\text{-}COOK \\ | \\ S \\ | \\ CH^2\text{-}COOK \end{array} + 2CH^3\text{-}COOK + 2C^2H^5OH$$

Le meilleur procédé pour la préparation de l'éther thio-acétylacétique est celui de Delisle, qui peut donner des rendements supérieurs à 60 0/0.

Le point de fusion de cet éther est très difficile à obtenir avec certitude. Buchka a donné 81°, Delisle 83-84° (après cristallisation dans la benzine). Le même auteur a remarqué qu'après cristallisation dans l'alcool ce composé se ramollissait vers 75° et ne fondait complètement qu'à 90-91° ; enfin Schönbrodt a indiqué comme point de fusion 90°. Les auteurs ont fait cristalliser leur combinaison dans l'acide acétique cristallisable et ont obtenu le point de fusion de 76°.

Le sodium métallique donne, avec l'éther thio-acétylacétique, un sel de sodium solide, blanc et pulvérulent.

Action des hydrazines sur l'éther thio-acétylacétique. — Quand on fait réagir un excès de phénylhydrazine sur l'éther thio-acétylacétique, il se forme un produit déjà obtenu par L. Knorr (*Ann.*

Chem. Pharm., t. **238**, p. 183), et auquel il a donné le nom de *phénylméthylpyrazolonecétophénylhydrazone* ou de *phénylméthylpyrazolonazobenzine*. Il a pour constitution :

$$\begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ Az\diagup \quad \diagdown CO \\ CH^3\text{-}C\,\|\text{———}\,|\,C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array}$$

L'auteur explique sa formation par deux réactions successives :

$$\begin{array}{l} CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \\ \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad\; S \\ \qquad\quad\; | \\ CH^3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO\text{-}OC^2H^5 \end{array} + 2C^6H^5\text{-}AzH\text{-}AzH^2 = 2H^2O + 2C^2H^5OH + \begin{array}{c} AzC^6H^5 \qquad\qquad AzC^6H^5 \\ Az\diagup \quad \diagdown CO \quad CO\diagup \quad \diagdown C\text{-}CH^3 \\ CH^3\text{-}C\,\|\text{———}\,CH\text{-}S\text{-}CH\text{———}\|\,Az \end{array}$$

$$\begin{array}{c} AzC^6H^5 \qquad\qquad AzC^6H^5 \\ Az\diagup \quad \diagdown CO \quad CO\diagup \quad \diagdown Az \\ CH^3\text{-}C\,\|\text{———}\,CH\text{-}S\text{-}CH\text{———}\|\,C\text{-}CH^3 \end{array} + 2C^6H^5AzH\text{-}AzH^2 = 2 \begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ Az\diagup \quad \diagdown CO \\ CH^3\text{-}C\,\|\text{———}\,|\,C{=}Az\text{-}AzHC^6H^5 \end{array} + H^2S + 2H^2$$

Le dégagement d'hydrogène sulfuré a été constaté ; quant à l'hydrogène naissant, il est employé à réduire un excès de phénylhydrazine en aniline et ammoniaque.

Ce composé fond à 156°.

Schönbrodt a obtenu, en faisant réagir la phénylhydrazine sur les éthers chlor-, brom- et iodacétyl-acétique, une combinaison qu'il nomme *phénylméthylisonitrosopyrazolone :*

$$\begin{array}{c} AzC^6H^5 \\ Az\diagup \quad \diagdown CO \\ CH^3\text{-}C\,\|\text{———}\,|\,C{=}AzOH \end{array}$$

et qui fond à 157°.

L'auteur a refait les expériences et les analyses de Schönbrodt et s'est assuré qu'il y avait une erreur dans les analyses de ce dernier, et que le corps qu'il avait entre les mains était bien l'hydrazone fondant à 156° et non pas un dérivé isonitrosé. La teneur en carbone des deux combinaisons diffère de 10 0/0.

Paratolylméthylpyrazolonecétoparatolylhydrazone. — Ce composé fond à 216-217°. L. BV.

Synthèses de bases pyridiques et pipéridiques oxygénées; A. LADENBURG (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2583). — Les aldéhydes se combinent à l'α-picoline avec élimination d'eau pour donner des bases à chaîne latérale non saturée ; c'est par cette méthode que l'auteur a obtenu l'allylpyridine; il a réussi à isoler

le produit intermédiaire qui prend naissance de la manière suivante :

$$C_5H_4Az\text{-}C\text{-}CH^3 + R\text{-}CHO = C_5H_4Az\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}R$$

L'auteur a décrit autrefois des bases oxygénées analogues et leur a donné le nom générique d'*alkines* (*Bull.*, t. **27**, p. 63, et t. **28**, p. 443). En appliquant la règle qu'il donne pour leur nomenclature, la base

$$C_5H_4Az\text{-}C\text{-}CH^2\text{-}CHOH\text{-}CH^3$$

prendra le nom de *α-picolylméthylalkine.*

Pour notre part, nous ne croyons pas à la nécessité d'introduire un nouveau terme dans la langue chimique, d'autant plus que tous les corps qui sont réunis sous le nom générique d'*alkines* n'ont pas suffisamment de propriétés communes pour pouvoir être considérées comme appartenant à une fonction nettement caractérisée.

α-Picolylalkine. — Cette base prend naissance dans l'action de l'aldéhyde formique sur l'α-picoline ; elle bout à 179° sous une pression de 25 millimètres; elle n'est pas volatile avec la vapeur d'eau. Elle se décompose aisément en eau et

α-Vinylpyridine. — Cette base forme un liquide incolore bouillant à 158-159°; son chloroplatinate fond à 175°.

α-Pipécolylalkine. — Cette base prend naissance dans la réaction au moyen du sodium et de l'alcool sur l'*α-picolylalkine.* — Elle fond à 31-32° et bout à 225-228° ; elle est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. C'est une base énergique bleuissant le tournesol, et donnant un chloroplatinate fondant à 158°.

L'α-pipécolylalkine est une base secondaire donnant, avec le nitrite de sodium, un dérivé nitrosé insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'éther. On transforme facilement cette alkine en base tertiaire en traitant la solution aqueuse par la soude, l'alcool méthylique et l'iodure de méthyle. On obtient ainsi une base qui a pour constitution

$$\begin{array}{ccc} & CH^2 & \\ CH^2 & & CH^2 \\ CH^2 & & CH\text{-}CH^2\text{-}CH^2OH \\ & AzCH^3 & \end{array}$$

et qui ne diffère de la *tropine* que parce qu'elle possède 2 atomes d'hydrogène de plus. La tropine est en effet l'*Az-méthylpipécoléinalkine*.

L'auteur se propose de reproduire la tropine en traitant par l'aldéhyde formique l'*Az-méthyl-α-pipécoléine*.

L'*α-pipécolylalkine* se dédouble en donnant une base plus volatile, bouillant à 146-148°, possédant une odeur analogue à celle de la tropidine ou de la conicine, et qui est sans donte l'*α-vinylpipéridine*.

α-Picolylméthylalkine. — Cette base provient de l'α-picoline et de l'aldéhyde acétique. Elle bout à 176-181° sous une pression de 18 millimètres. La réduction le transforme en *α-pipécolylméthylalkine*, qui fond à 47° et bout à 224-226°. Ce qui fait le grand intérêt de cette base, c'est qu'elle a la même composition que la *conhydrine* de Wertheim (la conhydrine fond à 120° et bout à 226°). Leurs chloroplatinates ont également des points de fusion différents.

L'auteur ne serait pas étonné que l'isomérie de ces deux substances fût une isomérie physique (la conhydrine présente un pouvoir rotatoire de 7° vers la droite); il se propose de dédoubler l'isomère qu'il a obtenu par la synthèse. L. BV.

Préparation des acides tropiques actifs et des atropines actives; A. LADENBURG et C. HUNDT (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2590). — L'auteur n'a pas réussi à dédoubler l'acide tropique ni le tropate de calcium au moyen du penicillium glaucum ; il a été plus heureux en le combinant à la quinine. Le tropate droit est beaucoup moins soluble et fond à 186-187°; le tropate gauche, qu'il est plus difficile d'avoir pur, fond à 178°.

L'acide tropique droit fond à 127-128° et possède un pouvoir rotatoire de 71°4'; l'acide gauche fond à 123° et son pouvoir rotatoire est de 65°15'; il est probable qu'il est souillé d'un peu d'acide droit.

Ces deux acides tropiques ont été chacun combinés à la tropine. On a ainsi obtenu une *atropine droite* fondant à 110-111° et possédant un pouvoir rotatoire de + 10° (son chloraurate fond à 146-147°, tandis que celui de l'atropine naturelle fond à 134°) et une atropine gauche fondant également à 111° ; le chloraurate de cette dernière fond à 159°, tandis que celui de l'hyoscyamine fond à 146°.

L'auteur se propose de dédoubler également la tropine et de combiner chacune des deux tropines avec chacun des deux acides

tropiques, comptant ainsi reproduire l'atropine et l'hyoscyamine naturelles. L. BV.

Sur les pyrimidines (VI); **A. PINNER** (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2609; *Bull.*, 3e série, t. **3**, p. 272). — *Action de l'éther oxalacétique sur la benzamidine.* — On fait réagir l'éther oxalacétique sur le chlorhydrate de benzamidine en présence de lessive de soude; on lave le produit qui prend naissance avec de l'acétone, qui dissout un composé fondant à 180° en se décomposant, et qui n'est autre que l'*éthoxalylacétylbenzamidine* :

$$C^6H^5\text{-}C\begin{cases}\text{AzH-CO-CH}^2\text{-CO-CO}^2C^2H^5\\ \text{AzH}\end{cases}.$$

Le produit insoluble cristallise dans l'eau et fond à 263° ; il constitue la benzamidine de l'acide *phényloxypyrimidinecarbonique*

$$\begin{array}{l}\text{Az}\quad \text{C-CO-AzH-C-C}^6\text{H}^5\\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\langle\quad\rangle\text{CH}\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{AzH}\\ \text{Az}\quad \text{C(OH)}\end{array}$$

Cette benzamidine se détruit facilement en donnant l'*acide phényloxypyrimidinecarbonique*, qui fond à 247°. Chauffé, cet acide perd 1 molécule d'acide carbonique et donne la *phényloxypyrimidine*, qui fond à 199°.

Action de l'éther acétomalonique sur la benzamidine. — L'éther acétylmalonique était préparé par l'action de l'éther chloroxycarbonique sur l'éther acétylacétique sodé. On obtient ainsi la *phénylméthyloxypyrimidine :*

$$\begin{array}{l}\text{Az}\quad \text{C-CH}^3\\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\langle\quad\rangle\text{CH}\\ \text{Az}\quad \text{C(OH)}\end{array}$$

Action de l'éther acétylsuccinique sur la benzamidine. — Il se forme de la *succinibenzimidide*

$$\begin{array}{l}\text{CH}^2\text{-CO}\\ |\qquad\quad\ \rangle\text{Az}\langle\\ \text{CH}^2\text{-CO}\end{array}\begin{array}{l}\text{C-C}^6\text{H}^5\\ \|\\ \text{AzH}\end{array}\quad \text{ou}\quad \begin{array}{l}\text{CH}^2\text{-CO-AzH-C-C}^6\text{H}^5\\ |\qquad\qquad\qquad /\!\!/\\ \text{CH}^2\text{-CO-Az}\end{array}$$

fondant à 212° et de l'éther *phénylméthyloxypyrimidinacétique*

$$\begin{array}{l}\text{Az}\quad \text{C-CH}^3\\ \text{C}^6\text{H}^5\text{-C}\langle\quad\rangle\text{C-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5\\ \text{Az}\quad \text{C(OH)}\end{array}$$

qui fond à 178°; l'acide correspondant fond à 259°.

L'éther *acétylglutarique* et la benzamidine donnent, par une réaction analogue, l'éther *phénylméthyloxypyrimidinepropionique*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}C \langle \quad \rangle C\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CO^2C^2H^5 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

dont l'acide fond à 215° sans se décomposer.

Éther diacétosuccinique et benzamidine. — Cette réaction, tentée dans le but d'obtenir un dérivé dipyrimidique, donne de l'*éther phénylméthyloxypyriminacétique*, fondant à 178°, et de la *phénylméthylacétonyloxypyrimidine*

$$\begin{array}{c} Az \quad C\text{-}CH^3 \\ C^6H^5\text{-}C \langle \quad \rangle C\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}CH^3 \\ Az \quad C(OH) \end{array}$$

qui fond à 225°.

Éther succinylsuccinique et benzamidine. — Il se forme deux produits suivant qu'une ou deux molécules de benzamidine réagissent sur la molécule d'éther succinylsuccinique:

$$\begin{array}{c} CO^2C^2H^5 \quad CH^2 \\ CH \quad CO \\ CO \quad CH\text{-}COOC^2H^5 \\ CH^2 \end{array} + \begin{array}{c} AzH \\ AzH^2 \end{array} \rangle C\text{-}C^6H^5 = \begin{array}{c} CO^2C^2H^5 \quad CH^2 \quad Az \\ C \\ CH \quad \quad C\text{-}C^6H^5 \\ CO \quad \quad Az \\ C \\ CH^2 \quad C(OH) \end{array} + H^2O + C^2H^5OH$$

Ce corps fondant à 272° est nommé *tétrahydrophényloxycétoquinazoline*.

$$\begin{array}{c} AzH^2 \\ C \\ C^6H^5 \quad AzH \end{array} + \begin{array}{c} COOC^2H^5 \quad CH^2 \\ CH \quad CO \\ CO \quad CH \\ CH^2 \quad COOC^2H^5 \end{array} + \begin{array}{c} AzH^2 \\ C\text{-}C^6H^5 \\ AzH^2 \end{array} = 2H^2O + 2C^2H^5OH + \begin{array}{c} C(OH) \quad CH^2 \quad Az \\ C \\ Az \quad \quad C\text{-}C^6H^5 \\ C \quad \quad Az \\ C \\ C^6H^5 \quad Az \quad CH^2 \quad C(OH) \end{array}$$

Ce dernier composé, insoluble dans tous les dissolvants neutres, porte le nom de *dihydrodiphényldioxyantétrazine;* il se combine avec la soude en donnant des aiguilles blanches contenant $C^{22}H^{14}Na^2Az^4O^2 + 4H^2O$.

Le nitrile acétonique $\begin{array}{l} CH^3 \\ C(OH)\text{-}CAz \\ CH^3 \end{array}$ a été transformé en une amidine, l'oxy-isobutyramidine. Cette dernière se combine à l'éther acétylacétique en donnant l'*oxy-isopropylméthyloxypyrimidine*, qui fond à 98°.

L. BV.

Synthèses de dérivés de la quinazoline; C. PAAL et M. BUSCH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2683). — P. Hepp a fait connaître depuis longtemps (*D. ch.* G., t. **10**, p. 328) les dérivés sodés de l'acétanilide et de la formanilide. L'auteur fait réagir sur ces dérivés le chlorure d'orthonitrobenzyle. La réaction se fait suivant le schéma suivant :

$$C_6H_4\begin{cases}CH^2Cl\\AzO^2\end{cases} + \begin{matrix}AzNa\text{-}R'\\|\\CO\text{-}R\end{matrix} = C_6H_4\begin{cases}CH^2\text{—}Az\text{-}R'\\ \qquad\quad\ \ |\\ \qquad\quad\ CO\text{-}R\\AzO^2\end{cases}$$

R désigne un radical mono-atomique gras et R′ un radical aromatique.

Si l'on réduit le composé qui a pris naissance, il se fait une seconde réaction :

$$C_6H_4\begin{cases}CH^2\text{—}Az\text{-}R'\\ \qquad\quad\ \ |\\ \qquad\quad\ CO\text{-}R\\AzO^2\end{cases} + 3H^2 = 3H^2O + C_6H_4\begin{cases}CH^2\text{—}Az\text{-}R'\\ \qquad\quad\ \ |\\ \qquad\quad\ C\text{-}R\\ \qquad\quad\ /\!\!/\\ Az\end{cases}$$

Cette réaction a été étudiée, dans le cas où R et R′ sont deux radicaux, par Lellmann et Stickel (*Bull.*, t. **47**, p. 254) ; les auteurs l'ont appliquée dans le cas où R = H. Ils ont obtenu des corps de formule générale :

$$C_6H_4\begin{cases}CH^2\text{—}Az\text{-}R\\ \qquad\quad\ \ |\\ \qquad\quad\ CH\\ \qquad\quad\ /\!\!/\\ Az\end{cases}$$

L'oxydation par le permanganate de potassium les transforme en cétoquinazolines :

$$C_6H_4\begin{cases}CO\text{—}Az\text{-}R\\ \qquad\quad\ |\\ \qquad\quad CH\\ \qquad\quad /\!\!/\\ Az\end{cases}$$

Action du chlorure d'orthonitrobenzyle sur la sodoformanilide. — On obtient d'abord l'*orthonitrobenzylformanilide*, qui fond à 77°. La réduction de ce corps le transforme en *phényldihydroquinazoline*. Cette réduction se fait par l'étain et l'acide chlorhydrique ; on obtient un *chlorostannite* fondant à 130-134°.

La base libre fond à 95° et distille à très haute température en se décomposant en partie. Son chlorhydrate cristallise avec $2H^2O$;

dans cet état, il fond à 80°; anhydre, il fond à 221°; le chloroplatinate fond à 208° et le sulfate à 140-143°.

L'iodure de méthyle donne un iodométhylate fondant à 170° et un periodure d'iodométhylate fondant à 157°.

L'oxydation transforme la phényldihydroquinazoline en *phénylcétodihydroquinazoline*, qui forme de magnifiques cristaux fondant à 139°.

Le diamidogène de Curtius réagit sur cette substance en donnant l'hydrazone :

AzH
C–AzH
Az-C^6H^5
CH
Az

Cette nouvelle combinaison fond à 204°.

La réduction de la base oxygénée a été faite par le sodium et l'alcool; elle donne la *phényltétrahydroquinazoline*

CH^2
Az-C^6H^5
CH^2
AzH

fusible à 117°.

En remplaçant la formanilide par la *formoparatoluide*, on obtient, par des procédés analogues, l'*orthonitrobenzylformoparatoluide*

CH^2
C^6H^4 Az-C^6H^4-CH^3
COH
AzO^2

qui fond à 79°.

La *paratolyldihydroquinazoline*

CH^2
C^6H^4 Az-C^6H^4-CH^3
CH
Az

fondant à 120°, dont le chlorostannite fond à 165°, le chlorhydrate hydraté à 85° et le chlorhydrate desséché à 251°; son chloroplatinate fond à 216°.

L'iodure de méthyle transforme aussi cette base en un iodo-

méthylate et en periodure d'iodométhylate, fondant respectivement à 186 et 150°.

L'oxydation transforme la *paratolyldihydroquinazoline* en cétobase fondant à 146°.

$$C^6H^4\left<\begin{array}{l}CO\\ \quad\backslash Az\text{-}C^6H^4\text{-}CH^3\\ \quad\;\; | \\ \quad /\!\!/ CH\\ Az\end{array}\right.$$

Le chlorhydrate de cette dernière fond à 213-214°, et son chloroplatinate au-dessus de 300°.

En même temps, il se forme, dans l'oxydation, de l'acide *cétodihydroquinazolylbenzoïque*

$$C^6H^4\left<\begin{array}{l}CO\\ \quad\backslash Az\text{-}C^6H^4\text{-}CO^2H\\ \quad\;\; | \\ \quad /\!\!/ CH\\ Az\end{array}\right.$$

qui fond au-dessus de 320°.

La réduction de la cétobase donne la *paratolyltétrahydroquinazoline*, qui fond à 127°.

Avec la *formo-orthotoluide* et le chlorure d'*orthonitrobenzyle*, on obtient successivement :

L'*orthonitrobenzylformo-orthotoluide*, fondant à 76° et l'*orthotolyldihydroquinazoline*, dont le chloroplatinate fond à 210°.

L. BV.

Sur la diphénylpyridine ; O. DOEBNER et P. KUNTZE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 349). Les auteurs ont indiqué 71-73° comme point de fusion de ce corps) ; une nouvelle détermination a montré [*Bull.* (3), t. **2**, p. 570] qu'il fond à 81° ; il est donc identique avec celui de MM. Paal et Strasser (*Bull.*, t. **49**, p. 636).

ED. W.

Dérivés phénylés de l'indol ; W. H. INCE (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **253**, p. 35 à 44). — Le chlorure de zinc convertit à 170° le phénylindol Pr-3 en son isomère Pr-2. Dans le but de constater la généralité de cette transposition, l'auteur a étudié le Pr-1^n-3-méthylphénylindol et le Pr-3-phényl-β-naphtindol (1) et constaté la même transformation.

(1) Pour la nomenclature et la notation de ces composés, voir *Bull.*, t. **47**, p. 609.

DÉRIVÉS DU PR.-3-PHÉNYLINDOL.—Le *picrate* se produit en solutions benziniques et est précipité par la ligroïne en fines aiguilles brunes, fusibles à 105°. Le *nitrosophénylindol* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(C^6H^5)\\Az(AzO)\end{smallmatrix}>CH$ se prépare en ajoutant à froid une solution concentrée de AzO^2K à une solution acétique de phénylindol, puis précipitant par l'eau. Il se concrète après vingt-quatre heures. Il cristallise dans l'éther de pétrole en faisceaux d'aiguilles jaunes, fusibles à 60-61°. Il est insoluble dans la soude, tandis que le dérivé Pr.-2 s'y dissout.

Pr.-1ⁿ-3-méthylphénylindol $C^6H^4<\begin{smallmatrix}C(C^6H^5)\\Az(CH^3)\end{smallmatrix}>CH$. — L'hydrazone résultant de l'action à froid de la phénylacétaldéhyde sur la méthylphénylhydrazine est convertie dans cet indol par l'action de HCl alcoolique froid. La réaction terminée, on neutralise par l'ammoniaque, on sépare le sel ammoniac, puis on étend d'eau et on évapore au bain-marie. L'indol se sépare à l'état d'une huile distillable dans le vide; il se concrète dans le récipient et cristallise dans l'éther de pétrole en cristaux incolores, qui fondent à 64-65°, solubles dans la benzine, l'alcool, l'éther. Son *picrate* est en aiguilles brunes, fusibles à 90°. Chauffé à 220°, cet indol Pr.-1^n-3 est converti par le chlorure de zinc dans l'indol Pr.-1^n-2 décrit par Deger (*Bull.*, t. **47**, p. 610).

Pr.-3-phényl-β-naphtindol $C^{10}H^6<\begin{smallmatrix}C(C^6H^5)\\AzH\end{smallmatrix}>CH$. — On prépare d'abord l'hydrazone, qui résulte de l'action de 15 grammes de β-naphtylhydrazine en poudre sur 12 grammes de phénylacétaldéhyde; cette hydrazone est cristallisable dans la ligroïne, mais très altérable. Traitée par HCl alcoolique concentré, elle est convertie en indol, que l'eau précipite. Cet indol Pr.-3 cristallise dans la ligroïne bouillante en aiguilles fusibles à 211° en se décomposant brusquement. Il est soluble dans la benzine, l'alcool, etc., peu soluble dans l'alcool froid. Il colore le bois de pin non en brun, mais en vert. Son *picrate* fond à 119-120°. Traité à 170° par le chlorure de zinc, il est converti en *Pr.-2-phénylnaphtylindol*, qui fond à 129-130° et donne un picrate fusible à 165°.

On obtient plus facilement cet indol Pr.-2 en traitant par le chlorure de zinc l'*acétophénone-β-naphtylhydrazone*. Cette hydrazone cristallise dans l'alcool chaud en petites aiguilles incolores qui fondent à 150°. Elle est plus stable que celle dérivée de la phénylacétaldéhyde, mais, comme elle, s'oxyde à l'air. L'acide chlorhydrique alcoolique la dédouble en acétone et hydrazine.

ED. W.

Recherches sur la quinoléine; M. ALT (*Lieb. Ann. Ch.*, t. **252**, p. 318 à 330). — L'acide o.-bromoquinoléine-anacarbonique est réduit par Sn et HCl en acide tétrahydroquinoléine-anacarbonique (*Bull.*, t. **49**, p. 648). L'auteur a cherché à obtenir des dérivés tétrahydroquinoliques sans élimination de brome, en partant de dérivés quinoliques bromés dans le groupe benzinique, et il a porté son choix sur la *p.-bromo-o.-toluquinoléine*. Pour obtenir celle-ci, il a transformé l'o.-acétoluide, fusible à 110°, en dérivé métabromé fusible à 156-157°, puis en m.-bromo-o.-toluidine. Celle-ci a ensuite été soumise à la réaction de Skraup. On a chauffé 10 grammes de cette bromo-toluidine, à 160-180°, avec 6 grammes de nitrophénol, 25 grammes de glycérine et 20 grammes d'acide sulfurique; le rendement en p.-bromotoluquinoléine est presque théorique.

La *p.-bromo-o.-toluquinoléine* est très peu soluble dans l'eau, l'éther, la benzine, etc.; elle cristallise dans l'alcool en aiguilles blanches, fusibles à 59° et bouillant à 289-290°. La plupart de ses sels sont solubles; le *ferrocyanure* est un précipité cristallin orangé; le *picrate*, fusible à 224°, se précipite, du mélange des solutions alcooliques, en aiguilles d'un jaune citron.

Le *chlorhydrate* renferme $C^{10}H^{8}BrAz.HCl + H^{2}O$; le *chloroplatinate* est anhydre et se précipite en aiguilles orangées.

Tétrahydro-p.-bromo-o.-toluquinoléine $C^{10}H^{12}BrAz$. — Elle se sépare à l'état de sel stanneux double, sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement, lorsqu'on chauffe au bain-marie la toluquinoléine bromée avec de l'étain et HCl. On met la base en liberté par la potasse et on la distille dans un courant de vapeur d'eau. C'est une huile, de 1,1714 de densité, qui n'a pas été entièrement purifiée; son chlorhydrate se sépare déjà à chaud en fines aiguilles blanches, fusibles à 225° en se décomposant. Elle fournit une *nitrosamine* $C^{10}H^{11}BrAzAzO$ cristallisable dans l'alcool aqueux en longues aiguilles jaune d'or.

La fixation de H^{4}, dans le groupe pyridique de la bromotoluquinoléine, a donc eu lieu sans élimination du brome contenu dans le groupe benzinique. ED. W.

Produits de condensation des carbodiimides et des orthodiamines aromatiques; IRA MOORE (*D. ch. G.*, 1889, t. **22**, 3186). — L'auteur a obtenu précédemment (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1635), en chauffant molécules égales de carbodiphénylimide ou de carbodi-p.-tolylimide et d'o.-phénylène-

diamine, des bases bien cristallisées, la *diphénylamido-méthylène-o.-phénylène-diamine*

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup AzH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup Az<^{C^6H^5}_{H} \\ \diagdown Az<^{H}_{C^6H^5}\end{matrix},$$

et la base tolylique correspondante, dont il décrit les dérivés suivants :

Dérivé diméthylé $C^{19}H^{16}(CH^3)^2Az^4$. — Il se forme par l'action de l'iodure de méthyle, en solution dans l'alcool méthylique et en présence d'un alcali, sur la tétramine, et cristallise en prismes incolores ou en aiguilles qui se décomposent vers 200° sans fondre. Il est facilement soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'éther.

Dérivé tétranitrosé $C^{19}H^{14}(AzO)^4Az^4$. — Obtenu par l'action du nitrite de sodium en excès sur la base dissoute dans l'acide acétique cristallisable, il cristallise en aiguilles fines, jaunes, fusibles vers 137-138°, et qui se décomposent en partie vers 100°. Il est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; ses solutions sont peu stables.

DÉRIVÉS DE LA DI-P.-TOLYLAMIDO-MÉTHYLÈNE-O.-PHÉNYLÈNE-DIAMINE. — *Dérivé diacétylé* $C^{21}H^{20}(C^2H^3O)^2Az^4$. — On l'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur la base à 120°. Il cristallise en aiguilles blanches et fines, fusibles à 142-143°, solubles dans la plupart des véhicules.

En chauffant la base avec un excès d'anhydride benzoïque à 140 ou à 250°, il se forme un dérivé *dibenzoylé* fusible à 184-185° ou un dérivé *tétrabenzoylé* fusible à 273-274° ; ce dernier est beaucoup moins soluble que le dérivé dibenzoylé.

Dérivé tétranitrosé. — Il fond à 130° en se décomposant partiellement à une température inférieure et rappelle par ses propriétés le dérivé tétranitrosé de la première base. Lorsqu'on chauffe vers 200° la carbodiphénylimide avec la diphénylamido-méthylène-o.-phénylène-diamine, il se forme un nouveau produit de condensation *tétraphénylé*

$$C^6H^4(AzH^2)^2 + 2C(AzC^6H^5)^2 = C^{32}H^{28}Az^6.$$

Cette base cristallise en prismes incolores, fusibles à 138-139°. Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther et la benzine ; elle ne distille pas sans décomposition, mais elle fournit entre autres de l'aniline et la base diphénylée. Chauffée à 150° avec de l'acide chlorhydrique à 20 0/0, elle se décompose totalement en phénylène-diamine et diphénylurée.

Elle fournit des sels bien cristallisés parmi lesquels le *chlorhydrate* $2C^{32}H^{28}Az^{6}.3HCl$; le *chloroplatinate* $4C^{32}H^{28}Az^{6}.3H^{2}PtCl^{6}$ et le *sulfate* $C^{32}H^{28}Az^{6}.2H^{2}SO^{4}$ ont été analysés.

Son dérivé *tétraméthylé* $C^{32}H^{24}(CH^{3})^{4}Az^{6}$, doué de propriétés basiques, cristallise en aiguilles prismatiques fusibles à 181-182°, assez solubles dans la plupart des dissolvants.

Dérivé tétracétylé $C^{32}H^{24}(C^{2}H^{3}O)^{4}Az^{6}$. Il cristallise en prismes incolores, fusibles à 125-126°, facilement solubles.

Dérivé tétrabenzoylé, prismes épais, incolores, fusibles à 181-182°, très facilement solubles.

La *base tétratolylée* correspondante $C^{36}H^{36}Az^{6}$ cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 115-116° ; elle se décompose de la même manière que la base précédente et forme aussi des sels bien cristallisés.

Dérivé tétracétylé $C^{36}H^{32}(C^{2}H^{3}O)^{4}Az^{4}$, cristaux blancs fusibles à 114-115°.

Dérivé tétrabenzoylé, aiguilles blanches, fusibles à 145-146°. L'acide nitreux ne réagit pas sur les deux bases ci-dessus, contrairement à ce qu'on aurait pu supposer.

L'auteur propose, pour les bases qui viennent d'être décrites, plusieurs formules de constitution ; mais cette question demande à être étudiée de plus près pour décider laquelle de ces formules devra leur être attribuée. E. R.

Sur les oximes de la phénanthrènequinone ; K. AUWERS et V. MEYER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1985). — L'étude des oximes du benzile a donné aux auteurs des résultats si intéressants qu'ils se sont proposé d'étudier les oximes des corps analogues au benzile. La phénanthrènequinone présente avec le benzile des rapports très étroits :

$C^{6}H^{5}$—CO—CO—$C^{6}H^{5}$ — Benzile.

$C^{6}H^{4}$—CO—CO—$C^{6}H^{4}$ (les deux $C^{6}H^{4}$ reliés entre eux) — Phénanthrènequinone.

De même que le benzile, elle donne aisément des produits de condensation avec les orthodiamines.

Les résultats n'ont nullement répondu aux espérances des auteurs ; la phénanthrènequinone donne une seule monoxime et une seule dioxime qui avaient été l'une et l'autre déjà obtenues par Goldschmidt (*Bull.*, t. **41**, p. 529).

Les auteurs ont varié les conditions de l'expérience, étudié la formation de ces oximes et indiqué le moyen de les avoir en rendement quantitatif.

Ils ont préparé le dérivé diacétylé de la dioxime en la dissolvant dans un mélange d'acide acétique cristallisable et d'anhydride acétique et saturant par un courant de gaz chlorhydrique sec.

Ce dérivé diacétylé fond à 184°, est facilement soluble dans le chloroforme et la benzine, assez soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'alcool, l'acide acétique, l'éther et la ligroïne, insoluble dans l'eau. L. BV.

Sur la structure du groupe oximide dans les benzilmonoximes isomériques; K. AUWERS et M. DITTRICH (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1996). — M. V. Meyer a découvert dans les oximes du benzile l'isomérie qu'il a qualifiée de *stéréochimique*. Depuis, M. Beckmann a montré par la benzaldoxime que les oximes pouvaient présenter également une isomérie de structure qui peut être représentée par les deux schémas:

$$C^6H^5\text{-}CH{=}Az\text{-}OH, \qquad C^6H^5\text{-}CH\langle{}^{AzH}_{O}\rangle .$$

α-benzaldoxime. β-benzaldoxime.

On connaît deux monoximes du benzile : l'α- et la γ-monoxime ; les auteurs se sont proposé de reconnaître de quel genre était leur isomérie. Le résultat de leurs recherches est que cette isomérie est, comme l'avait dit M. V. Meyer, stéréochimique.

Ils ont opéré sur les éthers benzyliques de ces oximes. Les deux benzaldoximes de M. Beckmann ont chacune un éther benzylique, pouvant l'un et l'autre être obtenus à l'aide de l'aldéhyde benzoïque et de chacune des deux benzhydroxylamines.

L'α-benzhydroxylamine ou benzhydroxylamine ordinaire

$$AzH^2\text{-}OC^7H^7$$

se combine à l'aldéhyde benzoïque en donnant l'éther benzylique de l'α-benzaldoxime ; la β-benzhydroxylamine $AzHC^7H^7\text{-}OH$ s'y combine également en donnant l'éther benzylique de la β-benzaldoxime

$$C^6H^5\text{-}CHO + \underset{\displaystyle OH}{HAzC^7H^7} = H^2O + C^6H^5\text{-}\underset{\diagdown\;\diagup}{CH\text{—}AzC^7H^7}\!{}_{O}.$$

Ces deux benzaldoximes benzylées sont dédoublées d'une manière très différente par l'acide iodhydrique ; tandis que l'α-benzaldoxime se dédouble en mettant en liberté de l'iodure de benzyle, l'autre est décomposée avec formation de benzylamine.

Il était donc naturel, pour appliquer ce procédé de recherches aux monoximes du benzile, de préparer directement les éthers benzyliques des deux monoximes, de tâcher de les préparer synthétiquement par l'action des deux benzhydroxylamines sur le benzile, enfin d'étudier leurs dédoublements par l'acide iodhydrique.

L'*éther benzylique de l'α-monoxime du benzile*, préparé par benzylation de l'α-monoxime du benzile, fond à 94° ; il ne se combine pas à l'acide chlorhydrique. Chauffé à 100° avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se convertit en son isomère γ, fusible à 114°.

L'éther benzylique de la γ-monoxime du benzile, préparé par benzylation directe de la γ-monoxime, fond à 114° et est bien identique au produit de transformation de son isomère.

Les éthers benzyliques des deux monoximes, traités par l'acide iodhydrique, ont donné l'un et l'autre de l'iodure de benzyle, ce qui montre qu'ils ont la même structure.

Enfin l'action de l'α-benzylhydroxylamine $AzH^2OC^7H^7$ sur le benzile à la température du bain-marie a donné exclusivement l'éther benzylique de la γ-monoxime du benzile.

La β-benzylhydroxylamine a réagi sur le benzile en donnant un troisième éther benzylique fondant à 137°, très peu soluble dans l'éther, et un anhydride de ce dernier, de constitution inconnue, fondant à 114° :

$$C^{21}H^{17}AzO^2 = H^2O + C^{21}H^{15}AzO.$$

Ce troisième isomère est sans doute l'éther benzylique d'une isomonoxime analogue à la benzaldoxime de Beckmann ; il aurait pour constitution :

```
C6H5
    \CO
     |
     C———AzC7H7
    / \  /
C6H5   O
```

Son dédoublement par l'acide iodhydrique ne donne pas d'iodure de benzyle.

Le nombre des monoximes du benzyle se trouve donc porté à trois, la troisième n'étant connue que par son éther benzylique.

```
C6H5                 C6H5                  C6H5
   \CO                  \CO                   \CO   AzH
    |                    |                     |  /  |
    C=AzOH               C                     C     |
   /                   //  \                  /   \  O
C6H5               HO-Az    C6H5           C6H5
```

α-monoxime. γ-monoxime. isomonoxime.

Isomères stéréochimiques. Isomère de structure.

M. Beckmann avait remarqué qu'en opérant la benzylation de la benzaldoxime au moyen d'une méthode indiquée par Japp et Klingemann, et qui consiste à introduire de l'éthylate de sodium dans le mélange d'oxime et de chlorure de benzyle, il s'était formé, en même temps que l'éther benzylique de l'α-benzaldoxime, une petite quantité d'éther de la β-benzaldoxime.

Les auteurs ont répété cette expérience ; la benzylation par la méthode de Japp et Klingemann des deux monoximes a fourni, en même temps que les deux éthers attendus, l'anhydride fondant à 114° de l'isomère de structure. Dans les deux cas, ce corps a pris naissance en très petite quantité. L. BV.

Sur l'acide pyranilpyroïque et l'acide mésaconanilique; A. REISSERT (*D. ch. G.*, t. **28**, p. 2281). — On sait que l'acide anilidopyrotartrique

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}AzH\text{-}C\text{-}CO^2H \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

perd de l'eau pour donner un autre acide, auquel l'auteur a donné le nom d'acide pyranylpyroïque

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}Az\text{-}C\text{-}CO^2H \\ \backslash \quad | \\ CH \\ \| \\ C(OH) \end{array}$$

Cet acide donne lui-même un anhydride de forme lactonique, qui aurait comme constitution :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ C^6H^5\text{-}Az\text{-}C\text{-}CO \\ \backslash \quad | \quad | \\ CH \quad | \\ \| \quad | \\ C\text{—}O \end{array}$$

Michael, remarquant de grandes ressemblances entre l'acide pyranilpyroïque et l'acide mésaconanilique, qui prend naissance en partant de l'aniline et de l'anhydride citraconique, prétendit qu'ils étaient identiques, ainsi que leurs anhydrides, la lactone pyranilpyroïque et le citraconanile.

L'auteur répond que l'acide mésaconanilique possède l'une des deux constitutions :

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-}C\text{-}CO^2H\\ \quad|\\ \quad CH\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{l}CH^3\text{-}C\text{-}CO\text{-}AzHC^6H^5\\ \quad\|\\ \quad CH\text{-}CO^2H\end{array},$$

tandis que celle du citraconanile est

$$\begin{array}{l}CH^3\text{-}C\text{—}CO\\ \quad\|\\ \quad CH\text{-}CO\end{array}\!\!\!>AzHC^6H^5.$$

Il s'est attaché dans son mémoire à établir la non-identité de ces quatre corps deux à deux. Il y est arrivé par la comparaison de leurs propriétés physiques et de leurs dérivés immédiats.

L'oxydation de l'acide pyranilpyroïque donne naissance à un mélange d'acide oxanilique et d'acide anilsuccinique, tandis que celle de l'acide mésaconanilique ne donne que de l'acide oxanilique.

Leur action sur la phénylhydrazine est également différente.

L. BV.

Un isomère de la glyoxaline ; E. BUCHNER (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 2165). — L'éther diazo-acétique et l'éther acétylène-dicarbonique forment un produit d'addition qui, saponifié, perd ses trois carboxyles et se transforme dans le noyau de l'acide *acétylènedicarbonique-diazo-acétique*, qui a pour formule $C^3H^4Az^2$.

Cet isomère de la glyoxaline fond à 69-70° et bout à 84-85° ; il semble constituer le *pyrazol*, qui n'a pas jusqu'ici été préparé

$$\begin{array}{ccc} & AzH & \\ Az & & CH \\ \| & & \| \\ CH & \text{—} & CH \end{array}$$

Tandis que le chlorure d'acétyle et le chlorure de benzoyle réagissent vivement sur lui, l'iodure de méthyle est sans action. Il donne un dérivé argentique $C^3H^3AgAz^2$ qui, traité par CH^3I, se transforme en un produit de formule $C^4H^6Az^2$.

Il se combine avec le brome en donnant un dérivé monobromé fusible à 87-88°, se dissolvant dans l'eau en donnant une liqueur neutre.

Ce corps, qui se distingue de la glyoxaline par une foule de réactions, est neutre au tournesol, tandis que cette dernière est très fortement alcaline.

L. BV.

Sur la pseudo-éphédrine; A. LADENBURG et C. OELSCHLÄGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 1823). — Nagaï a retiré

il y a quelques années de l' « ephedra vulgaris » un alcaloïde, l'éphédrine, dont le chlorhydrate fond à 210° ; à part ses propriétés physiologiques, cet alcaloïde n'a pu être que peu étudié à cause de la petite quantité qu'on en retire. La maison E. Merck a réussi à isoler de la même plante un second composé qu'elle désigne sous le nom de *pseudo-éphédrine*, et qui fait l'objet de ce mémoire.

On la retire en extrayant la plante par de l'alcool, reprenant le résidu par l'ammoniaque et agitant avec du chloroforme. L'alcaloïde est ensuite transformé en chlorhydrate, qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le *chlorhydrate* cristallise en fines aiguilles incolores, très facilement solubles dans l'eau et l'alcool ; il fond à 176° et possède la formule brute $C^{10}H^{15}AzOHCl$. La *base* elle-même fond à 114-115° ; elle possède une odeur agréable ; elle est très soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau froide.

Ses *iodhydrate* et *bromhydrate* cristallisent bien ; le premier fond à 165°, le second à 174-175°.

La pseudo-éphédrine fournit par l'action de l'acide nitreux une *nitrosamine* $C^{10}H^{14}Az^2O^2$ et par oxydation de l'acide benzoïque.

Son chlorhydrate, chauffé en tube scellé pendant trois à quatre heures à 180° avec de l'acide chlorhydrique concentré, a donné une huile épaisse, qui se transforme par oxydation en acide benzoïque, ainsi que de la méthylamine.

Les auteurs supposent que la pseudo-éphédrine doit avoir la constitution

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ AzH \\ | \\ CH.CH(OH)C^6H^5 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Il faut admettre pour cela que l'huile dont il vient d'être question serait un mélange de phényléthylcarbinol et d'alcool benzylique donnant tous deux par oxydation de l'acide benzoïque, ce qui n'a pas pu être vérifié. D'après la formule ci-dessus, il y aurait 2 atomes d'hydrogène substituables ; or, les auteurs ont obtenu en effet, par l'action du chlorure de benzoyle sur la base, en présence de lessive de soude, un dérivé dibenzoylé

$$C^{10}H^{13}AzO(C^6H^5CO)^2,$$

fusible à 119-120°. Ils se réservent, du reste, d'essayer la synthèse de cet alcaloïde.

Pour ce qui concerne les propriétés physiologiques, on peut dire jusqu'ici que la pseudo-éphédrine est toxique ; prise intérieure-

ment, elle agit comme mydriatique, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on introduit directement dans l'œil sa solution au centième. F. R.

Sur la fichtélite; E. BAMBERGER et L. STRASSER (*D. ch. G.*, t. [illegible], p. 3361). — Les auteurs ont continué l'étude de la fichtélite commencée par l'un d'eux (*Bull.*, 3e série, t. [illegible], p. 170). Cet hydrocarbure bout à 355°,2 sous 719 millimètres de pression, et à 233°,6 sous 42 millimètres. Ces chiffres confirment l'opinion que la fichtélite pourrait être un *tétrahydro-* ou un *dihydrosesquiterpène*, car le point d'ébullition du sesquiterpène est à 250° environ, et celui d'un hydrure de cet hydrocarbure doit être situé plus bas.

La densité de vapeur de la fichtélite, prise par les auteurs dans des conditions qui ne laissent rien à désirer, a été trouvée de 8,66 à 8,72, ce qui correspond à celle que demande la formule $C^{18}H^{32}$ qu'ils proposent. Cette formule correspond à celle d'un rétène renfermant 14 atomes d'hydrogène additionnés, et comme la fichtélite et le rétène se trouvent à côté l'un de l'autre dans la tourbe, il vient naturellement à l'esprit qu'ils pourraient avoir certains rapports de constitution. Le fait que la fichtélite possède les caractères des corps gras s'explique aussi, car, d'après les observations de Liebermann et autres, les hydrocarbures à poids moléculaire élevé acquièrent habituellement ce caractère par une forte hydrogénation.

En chauffant la fichtélite avec de l'iode dans la proportion de 27 grammes d'iode pour 25 grammes d'hydrocarbure à 150°, puis peu de temps à 200°, les auteurs ont obtenu la *déhydrofichtélite* $C^{18}H^{30}$ sous la forme d'une huile incolore, visqueuse, inodore, douée d'une magnifique fluorescence bleu clair. Elle distille à 224-225° sous 38 millimètres de pression, et à 344-348° sous 714 millimètres. Elle possède tous les caractères du *rétène dodécahydrogéné* préparé par Liebermann et Spiegel en traitant le rétène à une température élevée par l'acide iodhydrique en présence de phosphore.

Selon les auteurs, il n'y a plus de doute que la fichtélite ne soit un *rétène perhydrogéné*, possédant, par conséquent, la formule de constitution :

Les recherches faites dans le but de décomposer la molécule pour arriver à l'hydrocarbure primitif ont été sans résultat, et il reste encore, pour apporter la preuve expérimentale nécessaire à cette manière de voir, à opérer la synthèse de la fichtélite au moyen du rétène. F. R.

Sur la constitution de la fichtélite ; L. SPIEGEL (*D. ch. G.*, t. **22**, p. 3369). — L'auteur s'est proposé, d'un commun accord avec Bamberger (voy. communication précédente), de prouver que la fichtélite est un rétène perhydrogéné, en cherchant à la préparer au moyen du rétène.

En attendant que ses recherches aient donné un résultat dans ce sens, il annonce qu'il a, d'autre part, obtenu, dans un essai de réduction, en même temps que du dodécahydrure de rétène, une petite quantité d'un produit, fusible à 48°, sous la forme de cristaux brillants, qu'il a isolé en soumettant le produit de la réaction à une basse température. Ce même composé paraît prendre naissance lorsqu'on soumet de nouveau le dodécahydrure à l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore. L'auteur se propose, pour le moment, de continuer ses recherches dans cette direction, et, sans avoir pu encore faire l'analyse du composé en question, il ne met plus en doute qu'il ne soit le perhydrure cherché. F. R.

Note sur les oxymiazines (oxypyrimidines) ; E. de MEYER [*Journ. f. prakt. Chem.* (2), t. **40**, p. 303]. — L'*amidométhyldiphénylmiazine* (décrite *Bull.* (3), t. **3**, p. 14) fond à 168° et non à 172°, comme l'auteur l'avait indiqué. Le point de fusion de l'*oxyméthyldiphénylmiazine* (*ibid.*) doit également être rectifié ; il est situé à 250 et non à 256°.

Le premier de ces deux composés peut être préparé par l'action du sodium ou de l'éthylate de sodium sur un mélange de propionitrile et de benzonitrile.

Le second peut être préparé par la condensation de la benzamidine avec le méthylbenzoylacétate d'éthyle.

Oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline, l'oxyméthyldiphénylmiazine se convertit en un acide ayant pour formule $C^6H^5\text{-}C{<}^{Az\text{-}C{<}^{C^6H^5}_{C.CO^2H}}_{Az\text{-}C{<}^{C.CO^2H}_{OH}}$; celui-ci cristallise dans l'alcool en prismes jaunâtres, fusibles à 236° avec perte d'acide carbonique. Maintenu à 250° tant qu'il perd de l'acide carbonique, il laisse pour résidu un composé qui cristallise dans l'alcool en fines ai-

guilles jaunes, fusibles à 280°,5 et répondant à la formule $C^{16}H^{12}Az^{2}O$, et qui paraît, par conséquent identique avec le diphényloxypyrimidine de Pinner.

La condensation de l'acétamidine avec le propionylpropionate d'éthyle fournit l'oxyméthyléthylméthylmiazine

$$CH^3\text{-}C\begin{cases}Az\text{-}C\text{-}C^2H^5 \\ \quad\quad\quad >C.CH^3; \\ Az\text{-}C\text{-}OH\end{cases}$$

Cette base fond à 167°,5. AD. F.

Sur les bases contenues dans les germes de solanum tuberosum; R. FIRBAS (*Mon. f. Chem.*, t. **10**, p. 541-561). — En préparant de la solanine, l'auteur a obtenu deux produits, l'un cristallisé, auquel il conserve le nom de solanine; l'autre amorphe, qu'il appelle solanéine.

On effectue la préparation de la façon suivante : 200 grammes de germes de pommes de terre sont réduits en pulpe et mis à macérer pendant douze heures avec de l'acide acétique à 2 0/0. La liqueur exprimée est chauffée à 50° et précipitée par l'ammoniaque; le précipité est séché et épuisé par de l'alcool à 85 0/0 bouillant. Le liquide alcoolique est filtré chaud et additionné d'ammoniaque jusqu'à trouble commençant : il se fait par le refroidissement un dépôt (125 grammes) constitué par un mélange de solanine et de solanéine.

Par l'action répétée de l'alcool à 85 0/0 bouillant, on arrive à scinder ce mélange en solanine pure et cristallisée (27 grammes) et en solanéine amorphe (35 grammes).

La *solanine* cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 244°, et ayant pour composition $C^{52}H^{93}AzO^{18} + 4,5H^{2}O$; elle est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué, dans l'alcool à 85 0/0 bouillant, peu soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, presque insoluble dans le chloroforme et dans l'éther de pétrole.

Elle présente les réactions colorées décrites par les auteurs (coloration brune par l'iode, coloration orangée par l'acide sulfurique). Avec le réactif de Mandelin (solution sulfurique de vanadate d'ammonium) elle prend une coloration brune, qui passe au rouge par addition d'un peu d'eau, et qui disparaît par un excès de ce liquide.

La solanine n'est pas altérée par la potasse alcoolique. L'acide chlorhydrique à 2 0/0 la dédouble par une ébullition prolongée jusqu'à coloration jaune du liquide, en chlorhydrate de solanidine,

qui se dépose par refroidissement, et en un glucose. La réaction est quantitativement exprimée par l'équation :

$$C^{52}H^{93}AzO^{18} = 4H^2O + C^{40}H^{61}AzO^2 + 2C^6H^{12}O^6.$$

La solanine ne paraît pas renfermer de groupes méthoxyle ; tout au moins ne donne-t-elle pas d'iodure de méthyle par l'action de l'acide iodhydrique. La *solanéine* est une matière amorphe d'un jaune de miel, qui aurait pour formule $C^{52}H^{83}AzO^{13} + 3,75H^2O$ ou $+ 4H^2O$. Elle fond à 208° ; elle est plus soluble que la solanine dans l'alcool à 85 0/0 bouillant ; elle se comporte comme elle vis-à-vis des autres dissolvants, ainsi que du réactif de Mandelin. L'acide chlorhydrique à 2 0/0 bouillant la dédouble en donnant les mêmes produits qu'avec la solanine, suivant l'équation :

$$C^{52}H^{83}AzO^{13} + H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{40}H^{61}AzO^2.$$

Le *glucose* produit dans ce dédoublement s'obtient en évaporant à sec les eaux-mères d'où s'est déposé le chlorhydrate de solanidine, après en avoir éliminé l'excès d'acide au moyen des sels d'argent. Il est amorphe. Son pouvoir rotatoire $\alpha_D = + 28°,623$. La glucosazone correspondante fond à 199°. Oxydé par l'acide nitrique, il ne fournit ni acide mucique, ni acide saccharique.

La *solanidine* s'obtient en précipitant par la potasse une solution alcoolique de son chlorhydrate : si l'on opère en solution étendue, elle se dépose à l'état cristallisé ; on l'obtient au contraire à l'état amorphe en employant des solutions concentrées. Dans les deux cas, elle répond à la formule $C^{40}H^{61}AzO^2$. Elle fond à 191°, et cristallise dans l'éther en longues aiguilles incolores.

Le *chlorhydrate* est une poudre blanche cristalline, très soluble dans l'alcool chaud, et ayant pour composition

$$3(C^{40}H^{61}AzO^2.HCl)HCl + H^2O \quad ou \quad + 1,5H^2O.$$

Il brunit sans fondre à 287° et se comporte vis-à-vis du réactif de Mandelin comme la solanine.

Le *chloraurate* et le *chloroplatinate* sont amorphes.

Le *sulfate* $3(C^{40}H^{61}AzO^2.SO^4H^2)SO^4H^2 + 8H^2O$ se dissocie par l'eau : il cristallise en belles lamelles peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther et fusibles à 247°.

Le *dérivé diacétylé* $C^{40}H^{59}AzO^2(C^2H^3O)^2$ cristallise dans l'alcool en belles aiguilles fusibles à 203°. On l'obtient en chauffant la base à 140° avec un excès d'anhydride acétique. L'auteur n'a pas réussi à préparer le dérivé pentacétylé décrit par MM. Hilger et Martin. AD. F.

Sur le phényl-thiophène; Ad. RENARD (*C. R.*, t. **100**, p. 699). — En faisant passer dans un tube de fer chauffé au rouge parties égales de vapeur de toluène et de soufre, on obtient un produit noirâtre, qui se concrète en grande partie par le refroidissement. Il se forme aussi de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone.

En soumettant le produit condensé à la distillation fractionnée, on obtient le *phénylthiophène*, sous forme de paillettes blanches, fondant à 170°, facilement sublimables, bouillant vers 330°. Ce corps est peu soluble dans l'alcool froid, très soluble dans la benzine, l'essence de pétrole, le chloroforme, le sulfure de carbone, moins soluble dans l'éther.

L'isatine et l'acide sulfurique le colorent en bleu, la phénanthrène-quinone et l'acide sulfurique le colorent en vert.

Oxydé par l'acide chromique, il donne de l'acide benzoïque. Le brome, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, forment des produits de substitution.

Le *dibromophénylthiophène* $C^6H^4Br\text{-}C^4H^2BrS$ fond à 195°. Il est insoluble dans les dissolvants ordinaires, sauf le sulfure de carbone. Oxydé, il donne l'acide parabromobenzoïque.

Le *dinitrophénylthiophène* $C^6H^4(AzO^2)\text{-}C^4H^2(AzO^2)S$ est une poudre jaune amorphe, fondant à 178°.

L'*acide phénylthiophène-disulfonique* $C^{10}H^6(SO^3H)^2S$ s'obtient en chauffant à 50-60° le phénylthiophène avec de l'acide sulfurique ordinaire. Le *sel de baryum* est très soluble et difficilement cristallisable.

L'*acide phénylthiophène-tétrasulfonique* $C^{10}H^4(SO^3H)^4S$ s'obtient par l'action de l'acide sulfurique fumant sur le phénylthiophène. Le *sel de baryum* est très soluble. P. A.

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Sur la résine myoporum platycarpum; J. M. MADDEN (*Chem. Soc.*, t. **28**, p. 665). — Le myoporum platycarpum croît dans les parties les plus arides de l'intérieur de l'Australie, il donne une cire qui est employée par les indigènes comme goudron et comme mastic. Elle est formée de 46,8 0/0 d'une cire soluble dans l'éther de pétrole, 28,1 0/0 d'une autre résine soluble dans l'alcool, de 1,7 0/0 de matières salines et de

23,4 0/0 d'impuretés accidentelles. La résine brute fond à 90°,5, elle ne contient pas de tannin. A. C.

Recherches sur la lignine (1); **G. LANGE** (*Zeitsch. f. physiol. Chem.*, t. **14**, p. 15-31.) — L'auteur s'est servi dans ce travail de bois de bouleau et de bois de chêne : les résultats sont sensiblement les mêmes dans les deux cas. Pour préparer la lignine, on écorce le bois, on le réduit en copeaux et on l'épuise à froid successivement par les réactifs suivants : eau, acide chlorhydrique à 5 0/0, eau, alcool, éther, eau ammoniacale, eau, soude ($d = 1,10$), eau, acide chlorhydrique, eau, alcool et éther. C'est le résidu de ces nombreux traitements qui constitue la lignine.

Lorsqu'on chauffe la lignine dans un appareil à distiller, à 185° avec son poids d'eau et quatre ou cinq fois son poids de potasse, il passe un liquide renfermant de l'ammoniaque, avec des traces de bases organiques.

Le résidu est repris par l'eau, et la solution filtrée est précipitée par l'acide sulfurique : on obtient ainsi un précipité qui, après lavage et dessiccation, forme une poudre amorphe d'un brun clair, paraissant homogène au microscope, et donnant à l'analyse les chiffres suivants (moyenne) : $C = 61,15$; $H = 5,40$.

Les eaux-mères sulfuriques contiennent de l'acide formique, de l'acide acétique avec des traces d'acides supérieurs, de la pyrocatéchine et de l'acide protocatéchique.

La substance dont on a donné plus haut la composition est un mélange de deux corps, appelés par l'auteur acides ligniques, et que l'on peut séparer par l'alcool : l'un est soluble dans ce liquide et en est précipité par l'éther sous la forme d'une poudre brunâtre ayant pour composition : $C = 61,55$; $H = 5,49$. L'autre, après lavage à l'alcool, forme une poudre blanche, qui donne à l'analyse les chiffres suivants : $C = 58,94$; $H = 5,28$.

Si l'on opère la fusion de la lignine avec la potasse dans un courant d'hydrogène, on trouve pour les acides ligniques des chiffres un peu différents. L'acide brut renferme : $C = 59,46$; $H = 4,92$. L'acide soluble dans l'alcool renferme : $C = 61,05$; $H = 5,10$; enfin, l'acide insoluble dans l'alcool contient : $C = 58,95$; $H = 5,32$.

AD. F.

Sur la présence de la coumarone dans les goudrons de houille; **G. KRAEMER** et **A. SPILKER** (*D. ch. G.*, t. **23**, p. 78). — Les auteurs ont isolé la coumarone des goudrons de houille en prenant la portion des produits neutres qui bout entre 168 et 175° et la combinant à 0° avec environ la moi-

tié de son poids de brome. Il se forme bientôt un précipité cristallin de *dibromure* $C^8H^6Br^2O$, qui, purifié par cristallisation dans le chloroforme, fond à 88-89°.

Ce dibromure, chauffé pendant longtemps au réfrigérant à reflux avec la potasse alcoolique, se transforme en *coumarone monobromée* C^8H^5BrO, laquelle bout sans décomposition à 219-220° et se dissout facilement dans les liquides organiques. Purifiée par cristallisation dans l'alcool, elle fond à 39°.

L'amalgame de sodium la réduit en *coumarone* C^8H^6O, qui, après rectification, bout à 170-171°.

La coumarone est immédiatement résinifiée par l'acide sulfurique concentré, qui se colore en brun. En solution dans l'éther anhydre, elle donne avec le chlore un *dichlorure*, qui bout en se décomposant légèrement vers 245-248° et que la potasse alcoolique transforme en *chlorocoumarone*, fusible à 74-75° et bouillant à 215-217° sans altération.

L'iode ne l'attaque pas à froid, et à chaud il y a résinification complète.

Le coumarone traverse sans altération notable un tube chauffé au rouge sombre. Les acides minéraux semblent la polymériser en donnant deux produits de même composition, dont l'un facilement soluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, et l'autre insoluble dans tous les réactifs.

Les portions neutres des goudrons de houille renferment encore un composé azoté, qui n'est autre que le benzonitrile.

O. S. P.

ERRATA

Page 257, isoamylbenzine, valeur de n_r; *au lieu de :* 1,4808, *lire :* 1,4887.
Page 260, benzoate d'isobutyle, valeur de A; *au lieu de :* 2,47361, *lire :* 1,47361.
Page 261, benzoate d'éthyle, valeur de *d*; *au lieu de :* 6,058, *lire :* 1,058.
Page 261, benzoate d'isobutyle, valeur de $B\left(\frac{M}{d}\right)^{1/3}$; *au lieu de :* 0,95, *lire :* 4,95.
Page 407, ligne 5, *au lieu de :* grège filée, 415 cocons, *lire :* grège filée, 4/5 cocons.
Page 408, ligne 23, *au lieu de :* quantités en calories, *lire :* quantités en Calories.
Page 409, ligne 23, *au lieu de :* cal., *lire :* Cal.
Page 409, ligne 26, *au lieu de :* 6^{cal},65, *lire :* 6^{Cal},65.
Page 409, ligne 28, *au lieu de :* 8^{cal},84, *lire :* 8^{Cal},84.

Le Gérant : G. MASSON.

Paris. — Société d'Imprimerie PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 28.6.90.

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

R. D. SILVA

PAR

M. C. FRIEDEL

Il est des hommes pour lesquels tout est facile; leur chemin semble tracé, aplani à l'avance; leur situation et les qualités dont ils sont doués les conduisent sans effort au but que tant d'autres ambitionnent en vain d'atteindre. Ils n'ont qu'à se laisser faire et à ne pas contrarier les intentions bienveillantes de la bonne fée qui a présidé à leur naissance.

Tel n'a pas été le sort de Robert Duarte Silva. S'il a eu des succès bien mérités dans sa carrière de savant et de professeur, il les a conquis par un travail acharné. Sa vie démontre d'une manière saisissante la toute-puissance de la volonté, soutenue par un sentiment profond du devoir et de l'idéal, pour vaincre tous les obstacles; car aucun n'a manqué devant lui. Il a été le serviteur fidèle et passionné de la science, et quoique les circonstances ne lui aient pas même permis de se livrer tranquillement aux recherches scientifiques, les seules joies qu'il ait goûtées dans sa vie dépouillée, lui sont venues du travail, de l'admiration presque supertitieuse qui le remplissait pour les maîtres de la science, et aussi des amitiés solides que lui avaient values son désintéressement, son caractère noble et délicat, sa fidélité, plus encore que son habitude de se mettre au service de tous.

Silva naquit en 1837 à Saint-Antoine, l'une des Iles du Cap-Vert, d'une famille dans laquelle on comptait un naturaliste distingué qui fut son bisaïeul, Jaão da Silva Feijo, originaire de Rio-

de-Janeiro, secrétaire du gouvernement des Iles du Cap-Vert et correspondant de l'Académie royale des sciences de Lisbonne.

Malgré l'attachement profond que Silva avait conservé pour ses chères îles dont on lui entendait souvent vanter la beauté et dont il parlait peu d'heures avant sa mort, avec tout l'enthousiasme qu'inspirent les souvenirs de jeunesse, ses premières années semblent ne pas avoir été heureuses. Il perdit son père dès l'âge de quatorze ans, et fit son apprentissage chez un vieux pharmacien boiteux qui ne lui épargnait pas les menaces, sinon les corrections, qu'il n'osait, racontait Silva en riant, lui appliquer au milieu de son officine encombrée de vases fragiles, dans le voisinage desquels l'élève se réfugiait prudemment quand grondait l'orage.

Il partit de bonne heure pour Lisbonne où, tout en faisant un stage dans la maison Azevedo frères (1), avec les chefs de laquelle il conserva toujours les relations les plus affectueuses, il termina ses études assez promptement pour être envoyé dès l'âge de vingt ans à Macao, afin d'y installer et d'y diriger une pharmacie. Deux ou trois ans après, nous le trouvons établi pour son compte à Hong-Kong où il réussit bien dans ses affaires. C'était l'époque de l'expédition de Chine. Il obtint le titre de fournisseur de l'escadre française. Loin d'abuser de cette qualité, il se comporta, dans une circonstance où le corps expéditionnaire français manquait du sulfate de quinine nécessaire pour soigner ses malades, avec une délicatesse telle qu'elle lui valut l'estime et l'amitié des médecins et des pharmaciens militaires qui avaient été en relations avec lui. Cette amitié contribua sans doute à l'attirer en France ; il l'y retrouva lorsqu'il vint s'y fixer. Silva, discret à l'extrême sur ce qui le concernait, comme sur ce qui touchait les autres, ne dit jamais rien à personne de ce fait si honorable pour lui, et c'est peu d'années avant sa mort seulement que nous l'avons appris par l'un de ses amis de Chine.

Si ses affaires prospéraient là-bas, grâce à un travail assidu, sa santé se ressentit bientôt des atteintes du climat. Il fut éprouvé d'abord par des fièvres, puis par une bronchite qui paraît lui avoir donné, dès l'origine, assez d'inquiétude.

Il avait d'ailleurs, au milieu de ses études bien incomplètes, été toujours possédé d'un vif amour pour la science et d'une admiration qui ne l'a jamais quitté pour ceux qui lui ont consacré leur vie et qui se sont illustrés par leurs découvertes.

(1) C'est pendant son séjour à Lisbonne que sa mère fut enlevée par une épidémie de choléra qui décima les îles du Cap-Vert.

Aussi se décida-t-il en 1862 à quitter la Chine pour rétablir sa santé et à venir à Paris avec l'intention d'y travailler sous la direction des maîtres dont les œuvres avaient fait sa consolation dans son isolement et l'avaient soutenu dans son travail terre à terre.

Arrivé à Paris, il eut hâte d'aller se plonger dans ce qui lui semblait comme une fontaine de jouvence, et il courut assister aux cours de Wurtz, de H. Sainte-Claire Deville, de Berthelot, de Balard et d'autres qu'il connaissait depuis longtemps par leurs travaux, et dont il était heureux de voir la physionomie et d'entendre la parole. Sa santé n'était toutefois pas assez raffermie pour lui permettre de passer son premier hiver dans un climat relativement aussi froid. Sur le conseil du médecin, il alla chercher une température plus douce en Portugal, où il séjourna à Bellas et à Lisbonne, pour ne revenir définitivement à Paris qu'en mars 1863.

Il se mit immédiatement avec ardeur à l'étude, et quoique attiré tout d'abord par les leçons des chimistes dont l'enseignement jetait alors un si vif éclat, il comprit bien vite qu'avant de se faire leur disciple, il fallait s'y préparer sérieusement. Il eut le courage de retourner pour ainsi dire à l'école et de prendre des maîtres de français, de latin, de mathématiques, de physique. Aussi put-il bientôt, malgré les difficultés spéciales que devait lui causer la langue, obtenir le grade de bachelier ès sciences.

Il se prépara aussitôt avec le même courage à l'examen de la licence ès sciences physiques, tout en fréquentant d'abord le laboratoire de Wurtz, puis pendant quelque temps, celui de M. Pisani, pour y étudier spécialement l'analyse minérale. Une fois licencié, il revint au laboratoire de Wurtz et profita assez bien des ressources qu'il y trouvait pour pouvoir, au bout d'un temps relativement court, se livrer à des recherches personnelles et publier en 1867 sa première note sur les amylamines.

Dans ce milieu, où régnait entre les élèves, sous l'œil bienveillant du maître, la plus grande cordialité, Silva fut bien vite apprécié pour son zèle, sa modestie et toutes les qualités qu'on devinait en lui plus qu'il ne les laissait voir.

Pendant qu'il travaillait ainsi, heureux de pouvoir s'approcher de plus en plus des régions élevées de la science, il faillit voir son rêve s'évanouir devant lui. La plus grande partie de la petite fortune qu'il avait acquise par son travail, et qu'il avait eu l'imprudence de laisser en Chine, disparut entre les mains du déposi-

taire infidèle auquel il l'avait confiée. Il se trouva réduit au peu qu'il avait emporté avec lui.

Il semblait alors qu'il n'eût qu'une chose à faire, et que la sagesse lui conseillât de reprendre le métier de pharmacien.

C'est une toute autre solution que lui suggéra son amour profond de la science. Sans rien dire à ses amis de la situation dans laquelle il se trouvait, il résolut de faire durer ce qui lui restait le plus qu'il pourrait, par une vie de rigoureuse économie, et de continuer à travailler pour s'instruire, espérant peut-être au fond, dans sa foi à la science, que celle-ci le récompenserait un jour des sacrifices qu'il lui faisait ; ces sacrifices, il dut les prolonger bien longtemps et y ajouter celui qui était pour lui le plus douloureux, de renoncer de plus en plus aux recherches originales qui faisaient son plus grand bonheur et qu'il espérait toujours reprendre quand il serait dans des conditions où il pût s'y livrer sans négliger ses devoirs.

Sur ces entrefaites, survinrent la guerre et l'invasion. Silva était alors en Angleterre, où il se perfectionnait dans la langue anglaise. Sentant le besoin d'avoir à sa disposition, pour ses travaux, plusieurs langues et fort épris des grands écrivains portugais, anglais, allemands, qu'il lisait assidûment dans les originaux, en même temps que ceux de notre pays, il avait pour habitude d'étudier, pendant ses vacances, l'allemand comme l'anglais, non seulement en prenant des leçons, mais en se plaçant dans un milieu où il était obligé de pratiquer ces langues. Il profitait aussi de ses voyages pour visiter les laboratoires de chimie et cherchait à s'initier à la manière de travailler des savants les plus distingués des divers pays.

A la nouvelle de nos premiers revers, il revint à Paris, où il eut beaucoup de peine à se laisser persuader par ses amis que, en sa qualité d'étranger, il ferait aussi bien de sortir d'une ville qui allait être assiégée, et où sa présence ne pouvait guère être utile.

Il retourna à Londres non sans regrets et y trouva M. J.-M. Crafts, autre étranger, aussi sympathique que lui à la France et à ses malheurs, et put, en collaboration avec ce savant chimiste, exécuter quelques travaux de recherches dans le laboratoire de M. Williamson.

Aussitôt Paris ouvert, il demanda à reprendre sa place à mon laboratoire où il était devenu mon collaborateur. Son retour fut retardé par le terrible intermède de la Commune qui semblait

devoir décourager toutes les amitiés que les défaites de la France n'avaient pas ébranlées, mais n'atteignit pas la sienne. Pendant ces temps douloureux, il erra autour de Paris pour n'y rentrer qu'une fois l'insurrection abattue. Il fut reçu, comme il méritait de l'être, dans mon petit laboratoire de l'École des Mines et y travailla avec bonheur jusqu'en 1873.

A ce moment, ses ressources se trouvèrent à peu près épuisées, et il fut contraint de me l'avouer.

La place de Chef des travaux de Chimie analytique, occupée jusque-là par Félix Le Blanc, qui venait d'être nommé professeur, étant devenue vacante à l'École centrale des Arts et Manufactures, il réussit à l'obtenir, grâce à l'intervention de M. Dumas, qui avait su reconnaître la valeur du savant et de l'homme.

A partir de sa nomination, Silva se consacra tout entier à la tâche qui lui était confiée, trouvant à peine le temps de poursuivre quelques-uns des travaux de recherches qu'il avait commencés, lui qui pourtant aimait tant la science et se trouvait si heureux quand il avait réussi dans ses travaux de laboratoire. S'il plaçait haut ces joies si pures, il mettait plus haut encore l'accomplissement du devoir et avait une manière à lui de comprendre celui-ci, et de l'étendre au delà des limites habituelles, qui lui faisait honneur, mais lui rendait tout plus difficile.

Il avait pourtant, dans l'ancien hôtel de Thorigny où était alors installée l'École centrale, un laboratoire qui, s'il n'était ni vaste ni commode, rappelait des souvenirs historiques. C'était une petite chapelle où Dumas avait travaillé et où la tradition rapporte qu'il avait reçu la visite de Mitscherlich pendant qu'il était occupé à déterminer la densité de vapeur du phosphore. L'opération avait paru dangereuse à l'illustre visiteur, et il s'était prudemment abrité derrière son hôte, jugeant sans doute qu'il n'avait pas à partager un péril dont un autre avait la responsabilité.

Au moment où il allait commencer ses fonctions à l'École centrale, Silva fut victime d'un accident grave, qui lui causa de vives souffrances et amena finalement la perte d'un œil. Occupé à une préparation au laboratoire de M. Wurtz, où il était rentré momentanément pour achever un travail, il s'enfonça dans l'œil gauche un tube de verre brisé. On put croire d'abord qu'après bien des soins, l'œil serait conservé ; mais il s'était produit des adhérences de l'iris ; de là une inflammation qui risquait de gagner l'autre œil. Il fallut, au bout d'une année, se résigner à l'ablation de l'œil. Celle-ci fut faite à la clinique du Dr Wecker, non sans de grandes

souffrances pour Silva, qui ne put supporter l'application du chloroforme et fut opéré sans anesthésie.

Aussitôt rétabli, il se remit avec ardeur au travail, préparant avec le plus grand soin les conférences qu'il était chargé de faire aux élèves, et les manipulations auxquelles elles servaient d'introduction, et faisant servir même ses vacances aux intérêts de son enseignement, puisqu'il les employait à visiter les laboratoires d'Allemagne, d'Angleterre, de Suisse et même de Danemark et de Suède, et à étudier d'une manière spéciale les méthodes qui y sont employées pour enseigner la chimie analytique.

Aussi parvint-il, à force de volonté et de persévérance, en appliquant aux moindres détails sa conscience minutieuse, à transformer de la manière la plus heureuse les travaux pratiques de chimie à l'École centrale et à leur donner une importance et une utilité qu'ils n'avaient jamais eues.

Témoin de ses efforts et du travail excessif qu'il s'imposait, l'Administration de l'École voulut à plusieurs reprises alléger sa tâche en lui donnant un aide, particulièrement pour la correction des procès-verbaux d'analyses des élèves, qu'il faisait avec un soin dépassant de beaucoup l'utilité de la besogne. Ces essais ne réussirent pas. Silva ne savait pas se faire aider. Plutôt que de donner des ordres et surtout de les répéter jusqu'à ce que le travail se fît comme il trouvait nécessaire qu'il fût fait, il préférait s'en charger lui-même, et c'est ainsi qu'on l'a vu, alors qu'il était devenu professeur, qu'il était malade et que tout effort physique lui était on ne peut plus pénible, aller journellement à l'École, pour y préparer son cours et remplir lui-même la tâche du préparateur et du garçon, réduits, à peu près, au rôle de spectateurs.

La Direction de l'École centrale le chargea encore de diriger, pour les élèves de troisième année, des manipulations de Chimie analytique industrielle, qui furent organisées par lui avec le même esprit pratique, avec la même entente de ce qui était réellement utile aux élèves.

En 1881, lors de la création de l'École municipale de physique et de chimie, le succès de l'enseignement de Silva, aussi aimé de ses élèves qu'il était apprécié de l'Administration, le désignait naturellement à la commission d'organisation pour être chargé du cours de chimie analytique de la nouvelle école. Il fut nommé professeur en même temps que M. Schutzenberger, auquel fut confiée la direction de l'École, et qu'Henninger qui l'a précédé de quelques années dans la tombe.

Pour pouvoir accepter ces nouvelles fonctions, il dut se décharger d'une partie de celles qu'il remplissait à l'École centrale; il le fit à regret, regardant presque comme une désertion cette interruption d'une partie de ce qu'il considérait comme son œuvre, et ne conserva que l'enseignement pratique de deuxième année.

Il se partagea entre les deux Écoles, auxquelles il était également dévoué, d'une manière qui devait le fatiguer outre mesure; car non content de faire à l'École municipale son cours et de diriger de haut les manipulations confiées au chef des travaux, il passai des heures entières dans le laboratoire, donnant lui-même aux élèves l'instruction pratique qui leur est si utile, à leur grand profit, mais au détriment de sa santé.

Les instances de ses amis ne purent rien pour l'engager à se ménager, pas plus que les avertissements que la maladie lui donna à plusieurs reprises.

A côté de ses devoirs officiels, ainsi compris et remplis avec une conscience qui les étendait dans une telle mesure, Silva ne laissait échapper aucune occasion de rendre service à ses élèves et même à tous ceux qui avaient recours à son obligeance. Aussi avait-il fréquemment à faire des analyses pour les uns ou pour les autres, ce qui le désolait, car il regrettait amèrement le temps qui lui était ainsi pris, sans oser pourtant refuser un service ou un conseil demandé, pour lesquels d'ailleurs il n'acceptait jamais de rémunération.

En 1886, il se présenta une occasion de le décharger d'une partie de ce travail excessif. La chaire de Chimie analytique de l'École centrale étant devenue vacante par la mort de Félix Le Blanc, Silva fut choisi pour lui succéder, par le Conseil de l'École, au milieu d'un grand nombre de candidats très méritants.

Il s'était rendu digne de cet honneur par la manière dont il avait rempli les fonctions de chef des travaux de Chimie analytique, par la compétence spéciale qu'il s'était faite, grâce à un travail de tous les instants, ainsi que par l'affection et le respect des élèves qu'il avait su gagner par son dévouement.

Ces grandes qualités portèrent le Conseil à passer sur les difficultés qu'aurait pu causer à Silva, vis-à-vis d'un auditoire difficile, son origine étrangère, qui se montrait dans toute sa personne et même dans son langage. Malgré son long séjour en France et quoique devenu Français par la naturalisation, comme il l'avait été de cœur dès son arrivée dans notre pays, il n'avait pas réussi à se

défaire entièrement de certaines locutions, qui auraient pu prêter à rire à des auditeurs moins habitués à juger de la valeur d'un cours par le fond plutôt que par la forme.

L'Administration de l'Ecole centrale n'eut pas lieu de regretter son choix. Silva, nommé d'abord à titre provisoire, comme c'est l'usage, demanda et obtint un congé à l'Ecole municipale pour se donner tout entier à son nouvel enseignement. Il y réussit fort bien et au bout des deux années habituelles de stage, il fut nommé professeur titulaire et par suite membre du Conseil de l'Ecole.

Il semblait qu'il n'eût plus rien à désirer et que désormais il fût assuré de pouvoir, à côté de son cours, soigneusement préparé par le travail des années précédentes, reprendre ses travaux de recherches, cet idéal toujours poursuivi.

Mais il était trop tard. Les forces de Silva n'avaient pas suffi à ce labeur excessif et continu. Il s'était senti fort souffrant dans l'hiver 1887-1888. Il acheva néanmoins ses leçons et alla se reposer quelque temps à Biarritz, avant de faire passer à ses élèves leurs examens de fin d'année. Aussitôt ceux-ci terminés, il fut envoyé par son médecin à Cauterets ; mais le séjour dans cet endroit lui fut plus nuisible qu'utile, et il en revint dans un état tel que ses amis jugeaient impossible qu'il reprît ses leçons à la rentrée.

Néanmoins il ne voulut entendre parler ni de repos, ni de séjour dans le Midi. Il tenait à prendre possession de la chaire dont il était désormais titulaire. On eût dit qu'il craignait encore de se la voir enlever et qu'une demande de congé, si justifiée fût-elle par son état de santé, pût fournir un grief contre lui ; ou encore que, se sentant gravement atteint, il voulait montrer jusqu'au bout son dévouement à sa chère Ecole. Peut-être l'un et l'autre en même temps, car il passait, suivant les phases de sa maladie, par des alternatives de découragement et d'espérance qui ont duré jusqu'au dernier jour, et lui laissaient faire encore des projets d'avenir, alors que ses jours et ses heures même étaient comptés.

Il était visible d'ailleurs, et ce fut l'avis d'un médecin éminent qu'il avait consulté, qu'en le privant de la satisfaction de faire son cours, on aurait fait plus de mal à sa nature nerveuse que ne pouvait lui en causer la fatigue de ses leçons.

Il commença donc celles-ci à la rentrée de l'Ecole, y consacrant tout ce qui lui restait de forces et dépensant pour cela une énergie

incroyable, alors que pour toute autre chose le moindre effort lui coûtait infiniment.

Il continua ainsi sans que son état parût s'aggraver jusqu'à la fin de l'année. Les vacances du jour de l'an, que la sollicitude de la Direction allongea pour lui, au lieu de lui apporter, avec le repos, une amélioration, semblèrent produire un affaissement plus grand.

Il reprit néanmoins encore ses leçons, écouté dans un respectueux silence par ses élèves, qui comprenaient qu'ils étaient devant un mourant attaché à son devoir avec passion. Et lorsque, de sa voix affaiblie, il lui arrivait de demander si on l'entendait bien, voulant lui épargner une douleur, on lui répondait : Oui! alors que les premiers rangs seuls pouvaient suivre son exposition.

Le moment vint où il fallut, malgré tout, interrompre le cours. Silva demanda à être suppléé, mais il était allé tellement jusqu'au bout de ses forces qu'il s'éteignit dans la nuit du 8 au 9 février, avant que son suppléant désigné eût pu entrer en fonctions.

Avec lui disparaissait de ce monde une noble nature, un amant passionné de la science, un esclave du devoir. Si sa vie a été difficile et triste du commencement à la fin, malgré les succès qui sont venus récompenser bien tardivement ses efforts, il a été soutenu dans la lutte par de bonnes et fidèles amitiés que lui avaient valu ses hautes qualités morales et surtout par une foi presque enfantine en la miséricorde de Dieu qui était restée chez lui bien profonde, quoiqu'elle ne prît la forme d'aucun culte extérieur.

Les témoignages les plus touchants de regrets furent donnés à sa mémoire, le jour des funérailles, par ses élèves, ses collègues, ses amis réunis en grand nombre autour de son cercueil ; et bientôt nous verrons se dresser sur sa tombe un monument élevé par le souvenir pieux de ceux qui l'ont vu à l'œuvre, qui ont profité de son travail, et qui ont apprécié à sa valeur le savant distingué et l'homme de bien.

Nous n'avons pas mentionné les récompenses et les honneurs qu'il recueillit chemin faisant et auxquels il fut très sensible, dans son extrême modestie, ainsi qu'il l'était toujours au moindre témoignage d'estime et d'amitié reçu de la part de ceux qu'il regardait comme ses maîtres.

En 1878, à la suite de l'Exposition universelle de Paris, où il

avait fonctionné comme juré portugais, il reçut la croix de chevalier de la Légion d'honneur ; il avait déjà celle de chevalier de Saint-Jacques de Portugal, ordre dans lequel il fut promu commandeur en 1886.

Il fut nommé membre correspondant de l'Académie de Lisbonne en 1876, et membre honoraire de la Société pharmaceutique lusitanienne. Après avoir été, à plusieurs reprises, élu membre du conseil de la Société chimique de Paris, il fut nommé vice-président en 1885 et président en 1887. C'est sous sa présidence que prit corps le projet de création de séances spécialement consacrées à la Chimie industrielle, qui a tant contribué au développement de la Société. Les dates ci-dessus méritaient d'être rappelées, car c'est en 1884, alors qu'il ne pouvait pas s'attendre à l'honneur qui lui serait fait par la Société, qu'il rédigea un testament, dont il ne parla à personne et qui fut retrouvé après sa mort, déposé chez un de ses amis ; il y léguait à la Société sa bibliothèque, le seul luxe qu'il se fût jamais permis, et tout ce qu'il possédait, montrant ainsi à la fois son appréciation des services rendus par la Société chimique, son désir d'y participer encore après sa mort et la vive reconnaissance qu'il éprouvait pour son pays d'adoption.

Silva qui suivait assez régulièrement les congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences et qui avait fait à la section de chimie bon nombre de communications, fut à plusieurs reprises désigné par cette section comme son délégué au Conseil de l'Association ; il remplit en 1875 à Nantes, en 1876 à Clermont-Ferrand, en 1877 au Havre, les fonctions de secrétaire ; il fut choisi pour présider la section de chimie du congrès de Nancy en 1886 ; il s'acquitta de cette tâche comme des autres avec le soin et le dévouement qu'il mettait à tout.

Il fut délégué par le Portugal à la réunion internationale qui eut lieu à Paris, il y a quelques années, pour la protection des cables sous-marins, et reçut quelque temps après, du ministre de la marine portugais, un chronomètre portant une inscription qui rappelait les services rendus par lui.

En 1885, l'Académie des sciences lui décerna, pour ses travaux de chimie organique, le prix Jecker qui fut partagé entre MM. Prunier et lui, chacun pour quatre mille francs, et M. G. Rousseau pour deux mille francs.

TRAVAUX

Aussitôt après avoir pris ses grades, Silva préluda à ses travaux principaux par des recherches faites au laboratoire de Wurtz sur les ammoniaques amyliques, sur le sable titanifère de Santiago et sur l'huile de *Curcas purgans*.

Il prépara les amylamines par le procédé classique de Wurtz, en décomposant le cyanate et le cyanurate d'amyle par la potasse. Il obtint ainsi un mélange des trois amines, qu'il put séparer par distillation fractionnée. On n'avait pas signalé, avant lui, la production des amines secondaires et tertiaires dans cette réaction, qui passait pour fournir les amines primaires à l'état de pureté. Ainsi, dès son premier travail, Silva, grâce à une étude consciencieuse et attentive de tous les produits de la réaction, est arrivé à découvrir des faits qui avaient échappé aux autres observateurs. Toutes ses recherches présentent les mêmes caractères de soin et d'observation minutieuse.

Désireux de rendre service à son pays natal, pour lequel il conserva toujours un profond attachement, il a analysé les sables titanifères de Santiago (îles du Cap-Vert), et montré qu'on pouvait y trouver une source abondante de titane.

Une raison analogue lui fit étudier l'huile que l'on extrait du fruit de *Curcas purgans*, euphorbiacée qui pousse en abondance aux îles du Cap-Vert. En saponifiant cette huile par la potasse, il y trouva l'alcool octylique et reconnut en même temps, dans cette huile, l'existence de matières azotées.

Il entreprit ensuite une étude d'ensemble des composés isopropyliques, qu'il se proposait de comparer aux composés propyliques correspondants. C'était alors un sujet neuf et actuel, l'alcool isopropylique venant de fournir le premier exemple d'un alcool secondaire.

Il prépara, par la méthode des sels d'argent, due à Wurtz, le butyrate, le valérate, le succinate, le benzoate, le phénate, le cyanate, l'azotate et l'azotite d'isopropyle, et étudia les propriétés chimiques et physiques de ces composés. Il fit même pour plusieurs, au laboratoire de Desains, la détermination des indices de réfraction. Dans la préparation de ces corps, il remarqua le dégagement de propylène qui accompagne la formation de l'éther, et

qui, à peine sensible pour les alcools primaires, devient plus notable pour les alcools secondaires et beaucoup plus encore pour les tertiaires.

Peu après qu'il eut préparé l'azotite d'isopropyle par la réaction de l'iodure d'isopropyle sur l'azotite d'argent, M. V. Meyer trouva dans la même réaction, en poussant plus loin la distillation, à côté de l'azotite, le nitropropane. Ce fut un grand chagrin pour Silva d'avoir laissé échapper cette belle découverte, faute d'avoir fait la distillation du produit au bain d'huile au lieu du bain-marie qu'il avait employé.

Dans le même ordre d'idées, il prépara la propylamine par l'action de la potasse sur un mélange de cyanate et de cyanurate de propyle pour la comparer à l'isopropylamine obtenue antérieurement par M. Gautier.

Il étudia également le diisopropyle, qu'il prépara par l'action du sodium, de l'amalgame de sodium ou de l'argent divisé sur l'iodure d'isopropyle. Il reconnut, entre autres faits intéressants, que cet iodure n'est pas attaqué par le sodium, en présence de l'éther parfaitement desséché, et qu'il l'est au contraire quand l'éther est légèrement humide.

Le chlore fournit en réagissant, au soleil, sur le diisopropyle, en présence de traces d'iode, deux chlorures isomériques, ce qui s'explique parfaitement par la constitution admise pour le diisopropyle. On obtient également un composé bichloré qui, traité par l'acétate d'argent, donne un éther acétique dont la saponification fournit non un glycol, mais un oxyde.

Après des travaux faits en commun avec M. Ph. de Clermont sur l'acide pyruvique, et avec M. J.-M. Crafts sur la préparation et les propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, il s'associa à l'auteur de cette notice pour des recherches concernant également la série des composés renfermant 3 atomes de carbone.

Il s'agissait, à une époque où les formules fondées sur la quadrivalence du carbone et la permanence des liaisons qui rattachent entre eux les atômes de carbone formant comme le squelette des divers composés étaient encore contestées, de montrer, par des exemples relativement simples, que ces formules rendent bien compte des transformations des corps, et que le nombre des composés isomériques qu'elles permettent de prévoir est exactement celui que donne l'expérience.

C'est ainsi que l'on était conduit à admettre que l'action du

chlore sur le chlorure d'isopropyle pouvait donner par substitution soit le chlorure de propylène, soit un chlorure identique à celui qui se produit dans la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acétone, soit tous les deux simultanément.

Les deux collaborateurs reconnurent que c'est cette dernière supposition qui se trouve réalisée, montrant ainsi, dans la série grasse, le premier exemple de ce qu'on a appelé l'isomérie de position. L'action du chlore sur le chlorure de propylène semblait pouvoir fournir l'éther trichlorhydrique de la glycérine ; on avait même annoncé l'avoir produit dans cette réaction. Ils constatèrent qu'il se forme en réalité d'autres chlorures, dont la transformation par l'action de l'eau à une température élevée, suivant la méthode qui a permis à M. Berthelot de revenir de la trichlorhydrine à la glycérine, ne fournit pas cette dernière, mais d'autres composés difficiles à isoler. Ayant trouvé que le chlorure d'iode réagit sur le chlorure d'isopropyle en donnant principalement le chlorure de propylène, c'est-à-dire en attaquant uniquement l'un des groupes méthyle, ils pensèrent que le chlorure de propylène, traité par le même réactif, pourrait fournir la trichlorhydrine. Cette prévision se trouva réalisée, et ils parvinrent ainsi à la glycérine en partant du propylène préparé avec l'iodure d'allyle. Plus tard, ayant préparé le chlorure de propylène avec du chloro-iodure, qui lui-même était fait avec du propylène provenant de l'alcool isopropylique, ils réalisèrent pour la première fois la synthèse totale de la glycérine, montrant en même temps l'identité des propylènes d'origines diverses.

Ils comparèrent aussi la trichlorhydrine avec deux des quatre composés isomériques avec elle, que lui assigne la théorie et qu'ils obtinrent dans des réactions diverses : celui que l'on prépare par l'action du chlore sur le méthylchloracétol, et qui se forme également, ainsi que l'indiquent les formules, par l'addition du chlore au propylène chloré dérivé du méthylchloracétol, — et celui qui se produit dans l'action du chlore sur le chlorure de propylène et qui est différent du précédent.

Ils étudièrent aussi les propylènes bichlorés isomériques, dont l'un avait été décrit par M. Reboul et dont ils découvrirent deux autres, formés simultanément dans l'action du chlore dans l'obscurité sur le propylène monochloré dérivé du méthylchloracétol et dans celle de l'eau ou de la potasse alcoolique sur le méthylchloracétol chloré. Ils reconnurent également que l'action de la potasse sur la trichlorhydrine fournit un mélange de deux propylènes di-

chlorés, dont l'un peut être considéré comme le glycide dichlorhydrique de Reboul à l'état de pureté et dont l'autre est identique avec l'un de ceux fournis par les précédentes réactions.

On put voir combien les formules de constitution, fondées sur la quadrivalence du carbone, rendaient compte d'une manière simple et naturelle de ces diverses isoméries, permettant de prévoir les transformations qui donnent naissance à tous ces composés.

Les deux dernières séries de recherches qui remplirent le temps trop coupé et trop restreint que ses fonctions laissaient à Silva, sont, d'une part, la préparation de divers hydrocarbures aromatiques à l'aide de la méthode au chlorure d'aluminium ; d'autre part, des recherches relatives à l'action de l'acide iodhydrique sur les éthers.

Par l'action des chlorures d'isopropyle et de propyle sur la benzine, il obtint la même isopropylbenzine, par celle du méthylchloracétol et du chlorure de propylène, deux diphénylpropanes isomériques, dont l'un se produit aussi dans l'action du chlorure d'allyle sur la benzine. Il montra qu'en même temps que le diphénylpropane, on obtient une certaine quantité de propylbenzine, formée sans doute par suite d'une action décomposante exercée par le chlorure d'aluminium sur le diphénylpropane, action dont on a eu depuis d'assez nombreux exemples.

Il vérifia aussi avec soin l'identité du dibenzyle de M. Cannizzaro avec le produit que l'on obtient facilement en abondance par la réaction du chlorure d'éthylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et prépara le diphényléthane dissymétrique, isomérique avec le précédent, par l'action du chlorure d'éthylidène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

On sait combien il est difficile de dédoubler les éthers-oxydes analogues à l'oxyde d'éthyle et de mettre en évidence leur constitution quand elle est douteuse. Silva a mis entre les mains des chimistes un procédé excellent et simple, qu'il a étudié très soigneusement pour réaliser cette réaction. Il l'avait rencontré en cherchant à combiner avec l'acide iodhydrique un hydrocarbure éthylénique qui s'était formé, en même temps qu'un éther, dans la réaction des iodures sur les sels d'argent, et qui était resté mélangé avec lui. En faisant passer l'acide iodhydrique gazeux dans l'éther refroidi, il obtient un dédoublement tout à fait net, qui fournit en général un iodure et un alcool, et quelquefois, lorsque la quantité d'acide iodhydrique est suffisante, deux iodures. C'est

ainsi que l'oxyde méthylamylique donne nettement de l'iodure de méthyle et de l'alcool amylique, l'oxyde de méthyle, de l'iodure de méthyle seulement ; l'oxyde mixte de propyle et d'isopropyle, l'iodure d'isopropyle et l'alcool propylique. En général, ce sont les éthers méthyliques qui sont le plus facilement dédoublés, et la réaction devient moins facile à mesure que l'on s'élève aux radicaux alcooliques plus riches en carbone.

Silva a, entre autres applications de cette méthode, soumis à l'action de l'acide iodhydrique gazeux à froid l'oxyde glycérique, qui se produit dans la préparation de l'alcool allylique. La transformation de ce composé en glycérine et iodure d'allyle, avec dépôt d'iode, justifie la formule admise par Silva, qui le considérait comme un oxyde glycérique proprement dit, et est en opposition avec celle de M. de Gegerfelt, d'après lequel le composé aurait renfermé deux fois le groupement oxyde d'éthylène et une fois seulement celui qui caractérise les éthers-oxydes proprement dits.

Depuis qu'il était chargé de l'enseignement de la chimie analytique, Silva avait fait de nombreuses expériences sur les procédés d'analyse, car il ne donnait aucune méthode à ses élèves sans l'avoir vérifiée. Il n'a malheureusement publié sur ce sujet que quelques observations isolées. On lui avait demandé, à plusieurs reprises, de faire paraître ses conférences ou son cours; mais d'année en année il remettait, ne les trouvant pas encore assez complets, ni arrivés au point de perfection qu'il jugeait nécessaire et les retravaillait sans cesse avec le plus grand soin.

On voit par ce résumé rapide combien Silva a été laborieux, combien il avait le sens et le respect du travail de laboratoire, et ce qu'il aurait pu faire s'il s'était trouvé dans des conditions plus favorables pour se livrer entièrement à ses goûts et à ses aptitudes.

NOTES, MÉMOIRES ET PUBLICATIONS

De **R. D. SILVA**

Bulletin de la Société chimique de Paris, **2e série.**

Ammoniaques amyliques, t. **8**, p. 363 (1867).
Sable titanifère de Santiago, t. **8**, p. 418.
Huile de *Curcas purgans* et nouvelle source d'alcool octylique, t. **11**, p. 3 et 41.
Butyrate et valérate d'isopropyle, t. **12**, p. 2, 3 et 113.
Succinate et benzoate d'isopropyle, t. **12**, p. 82 et 223.
Phénate et cyanate d'isopropyle, t. **12**, p. 426.
Composés isopropyliques, t. **13**, p. 27.
Cyanate d'isopropyle, t. **17**, p. 97.
Diisopropyle, t. **18**, p. 529.
Dérivés du diisopropyle, t. **19**, p. 98, 147 et 194.
Dérivés chlorés du diisopropyle, t. **22**, p. 50.
Action des alcools sodés sur le camphre, t. **23**, p. 230 et 241.
Action de l'acide iodhydrique à froid sur l'éther, t. **24**, p. 50.
Action de l'acide iodhydrique sur l'acétone et sur les éthers mixtes, t. **24**, p. 97 et 482.
Action de l'acide iodhydrique sur l'oxyde méthyléthylique, t. **256**, p. 529.
Synthèse de l'isopropylbenzine, t. **28**, p. 529.
Action de l'acide iodhydrique sur l'acétal méthylique de l'aldéhyde benzoïque, t. **29**, p. 145.
Méthylisopropylbenzine obtenue par l'action du chlorure d'isopropyle sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium, t. **29**, p. 193.
Synthèse du diphénylpropane, t. **31**, p. 2.
Synthèse du diphényldiméthylméthane par le méthylchloracétol et la benzine, cumène, etc., t. **34**, p. 674.
Action du propylène monochloré sur la benzine, t. **35**, p. 289.
Produits formés en même temps que le dibenzyle par la méthode au chlorure d'aluminium, t. **36**, p. 1, 24.
Diphényléthane et éthylbenzine, t. **36**, p. 66.
Action de l'acide iodhydrique sur le chloro-iodure de propylène et sur le chlorure d'isopropyle, t. **36**, p. 643.
Synthèse du diphényléthane par le chlorure d'éthylidène, t. **41**, p. 448.
Production de quelques hydrocarbures aromatiques : isopropylbenzine, isopropyltoluène, t. **43**, p. 317.
Substance huileuse accompagnant l'éther glycérique, t. **45**, p. 354.

Sur le dosage du zinc par le procédé de Weil, t. **47**, p. 481.
Sur les travaux d'Ad. Perrot, t. **47**, p. 657.

En commun avec M. Ph. DE CLERMONT.

Sur l'acide pyruvique, t. **11**, p. 127.

En commun avec M. J. M. CRAFTS.

Préparation et propriétés de l'oxyde de triéthylphosphine, t. **16**, p. 43.

En commun avec M. C. FRIEDEL.

Chlorobromure de propylène, t. **13**, p. 484.
Propylène chloré, t. **15**, p. 4.
Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, t. **15**, p. 6.
Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle, t. **16**, p. 3.
Action du chlorure d'iode sur le chlorure de propylène, t. **17**, p. 98 et 193.
Action de l'argent sur le chloro-iodure d'éthylène, t. **17**, p. 242.
Recherches sur la trichlorhydrine, t. **17**, p. 386.
Sur le chlorobromure et le chloro-iodure de propylène, t. **17**, p. 532.
Action du chlorure d'iode sur le chloroforme, t. **17**, p. 537.
Sur la trichlorhydrine (réponse à M. Berthelot), t. **18**, p. 7.
Réactions de la pinacone et de la pinacoline, t. **19**, p. 98.
Alcool pinacolique et dérivés, t. **19**, p. 146.
Acide pivalique, t. **19**, p. 196.
Préparation de la pinacone, t. **19**, p. 289.
Alcool méthylique produit dans la distillation du formiate de calcium, t. **19**, p. 481.
Sur l'acide pivalique, t. **20**, p. 50.
Synthèse de la glycérine, t. **20**, p. 98.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.

Sur les ammoniaques composées à base d'amyle, t. **64**, p. 1299.
Sur un sable titanifère de l'île de Santiago de l'archipel du Cap-Vert, t. **65**, p. 207.
Sur une nouvelle formation de l'alcool octylique, t. **67**, p. 1261.
Sur quelques composés isopropyliques : butyrate et valérate d'isopropyle, t. **68**, p. 1476.
Sur quelques composés isopropyliques : succinate, benzoate, azotite et azotate d'isopropyle, t. **69**, p. 416.
Note sur la propylamine, t. **69**, p. 473.

En commun avec M. Friedel (les huit notes suivantes).

Sur l'action du chlore sur divers corps de série C^3 et sur les isomères de la trichlorhydrine, t. **73**, p. 955.
Action du chlore sur le chlorure d'isopropyle, t. **73**, p. 1379.
Sur les isomères de la trichlorhydrine; reproduction de la glycérine, t. **74**, p. 805.
Sur un troisième propylène bichloré, t. **75**, p. 81.
Sur un nouvel alcool tertiaire et sur une méthode de préparation d'une série d'alcools tertiaires, t. **76**, p. 226.
Sur la production de l'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux, t. **76**, p. 1545.
Sur la production de la glycérine en partant du propylène, t. **76**, p. 1594.
Sur un nouvel isomère de l'acide valérianique, t. **77**, p. 48.

De l'action réductrice de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et sur les éthers mixtes, t. **81**, p. 323.
Sur la synthèse d'un diphénylpropane et sur un nouveau mode de formation du dibenzyle, t. **89**, p. 606.
Sur la constitution de l'éther glycérique et sur la transformation de l'épichlorhydrine en alcool propylique normal, t. **93**, p. 418.
Action de l'acide iodhydrique sur le chloro-iodure de propylène et sur le chlorure d'isopropyle, t. **93**, p. 739.

Annales de chimie et de physique, 5e série.

De l'action de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et les éthers mixtes, t. **7**, p. 425.
Lettre à M. Dumas sur les laboratoires et l'enseignement pratique de la chimie, t. **27**, p. 525.

Association française pour l'avancement des sciences.

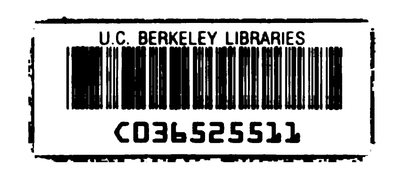
Sur quelques isoméries dans le groupe des composés à 3 atomes de carbone (en commun avec M. Friedel). Congrès de Bordeaux, 1872, p. 375.
Sur la pinacone et sur ses dérivés (en commun avec M. Friedel). Lyon, 1873, p. 273.
Recherches sur le diisopropyle. Lille, 1874, p. 288.
De l'action de l'acide iodhydrique à basses températures sur les éthers proprement dits et sur les éthers mixtes. Nantes, 1875, p. 446.
Cristaux d'hydrate de pinacone provenant de la transformation de le pinacoline. Clermont, 1876, p. 323.

Sur quelques composés benzyliques et anisiques. Le Havre, 1877 p. 374.
Sur la transformation de la glycérine en alcool propylique normal. La Rochelle, 1882, p. 267.
Sur un acide provenant de l'action du chlorure de chaux sur l'alcool allylique. Grenoble, 1885 (I), p. 111.
Dosage volumétrique du zinc, du cadmium, du cobalt, du nickel et du cuivre. Nancy, 1886 (I), p. 110.
Analyse du minium. Toulouse, 1887 (I), p. 205.

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi (Cl.) 95.1.90.

28





700.